DARSTELLUNG UND THERMOLYTISCHES VERHALTEN N-SILYLIERTER PHOSPHINIMINE

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der
Ruhr-Universität-Bochum

vorgelegt von

Dipl. Chem. Ernst-Peter Flindt

Bochum 1976

DARSTELLUNG UND THERMOLYTISCHES VERHALTEN N-SILYLIERTER PHOSPHINIMINE

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der
Ruhr-Universität-Bochum

vorgelegt von

Dipl. Chem. Ernst-Peter Flindt

Bochum 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Eingereicht am : 4. 11. 1976

Tag der mündlichen Prüfung : 17. 12. 1976

Referent : Prof. Dr. H. Specker

Korreferent : Prof. Dr. mult. A. Haas

Für meine Mutter

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1974 bis September 1976 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Hermann Specker,
möchte ich für die Stellung des Themas, sein reges Interesse und die großzügige finanzielle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit recht herzlich danken.

Herrn Dr. Hans Rose danke ich für seine vielen wertvollen Hinweise und Ratschläge.

Inhaltsübersicht

	Seite
1.0. Einleitung	1
1.1. Aufgabenstellung	3
2.0. Ueber die Darstellung monomerer Phosphazene (Phosphinimine)	4
2.1. Allgemeine Betrachtung	4
2.2. Umsetzung von Trimethylphosphit mit Trimethylsilylazid	4
2.2.1. Thermolyse des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins	18
2.3. Umsetzung von Triäthylphosphit mit Trimethylsilylazid	26
2.4. Umsetzung von Triisopropylphosphit mit Trimethylsilylazid	31
2.4.1. Thermolytisches Verhalten des Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins	36
2.4.2. Umwandlung des Bis-(isopropoxy)--N-(trimethylsilyl)phosphinoxids zum Phosphorsäure-di-isopropylester-amid	41

Seite

2.5. Umsetzung von Tri-n-butylphosphit mit Trimethylsilylazid 48

2.5.1. Thermolytisches Verhalten des Tris-(n-butoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins 52

2.6. Umsetzung von Tris-(1,1,1-trifluoräthyl)phosphit mit Trimethylsilylazid 53

2.6.1. Allgemeine Eigenschaften der unter 2.2. - 2.6. dargestellten N-silylierten Phosphinimine 58

2.6.2. Thermolyse des Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins; Bildung linearpolymerer Phosphazene 59

2.6.3. Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Molekulargewichte der erhaltenen Polykondensate 65

2.6.4. Allgemeine Betrachtung der Poly-(phosphazen)-Bildung 68

2.7. Umsetzung von Trisdiäthylaminophosphin mit Trimethylsilylazid 70

2.7.1. Spektroskopischer Nachweis eines Diphosphazens 79

Seite

3.0. Anhang (experimenteller Teil) 85

3.0.1. Darstellung der Trialkylphosphite und des Trisdiäthylaminophosphins 85

3.0.2. Darstellung des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, III 86

3.0.3. Darstellung des Bis-(methoxy)-N-(methyl)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxids, IV a 87

3.0.4. Darstellung des Metaphosphorsäuredimethylamids, V 88

3.0.5. Darstellung des Tris-(äthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, VI 89

3.0.6. Darstellung des Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, VII 90

3.0.7. Darstellung des Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxids, VIII 91

3.0.8. Darstellung des Phosphorsäure-di-isopropylester-amids, IX 92

3.0.9. Darstellung des Tris-(n-butoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, X 93

3.1.0. Darstellung des Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, XI 94

Seite

3.1.1. Poly(phosphazen)-Synthese in Substanz im geschlossenen System 95

3.1.1.1. Reaktion in einer zugeschmolzenen Ampulle 95

3.1.1.2. Reaktion im Autoklaven 96

3.1.2. Poly(phosphazen)-Synthese in Substanz im offenen System 98

3.1.3. Poly(phosphazen)-Synthese in Lösung 99

3.1.4. Darstellung des Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, XIII 103

3.1.5. Spaltung der Si-N-Bindung im Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimin 104

3.2. ^{31}P- und ^{29}Si-NMR-spektroskopische Daten 105

3.3. Meßmethoden 106

4. Zusammenfassung 107

5. Literaturverzeichnis 110

1.0. Einleitung

Obwohl die Zahl der synthetisierten Organophosphazene seit der Darstellung der ersten Chlorophosphazene [1] ständig zunimmt, ist die Zahl der Synthesemöglichkeiten für organosubstituierte oligomere und polymere Phosphazene noch immer auf wenige Methoden beschränkt.
Bei den meisten in der Literatur beschriebenen Verfahren handelt es sich um Substitutionsreaktionen an cyclischen und linearpolymeren Chlorophosphazenen, wodurch sich viele aus der organischen Chemie bekannten funktionellen Gruppen an das Phosphazen-System binden lassen. Eine Darstellung polymerer vollständig organosubstituierter Phosphazene durch Polymerisation (Polykondensation) organosubstituierter Cyclophosphazene ist bisher nur in wenigen Fällen beobachtet worden [2-4]. Man erhält hierbei in der Regel oligomere Produkte, bei denen das Phosphazen-Ringsystem erhalten bleibt. Eine Bildung linearpolymerer Organophosphazene durch Polymerisation von Organocyclophosphazenen ist bisher nicht bekannt.
Neben den schon seit längerer Zeit bekannten Substitutionsreaktionen sind in neuerer Zeit Methoden entwickelt worden, die von monomeren, partiell organosubstituierten fünfbindigen Phosphorverbindungen ausgehen (R_2PX_3, R = Aryl, Alkyl; X = Cl, F) und diese mit reaktionsfähigen stickstoffhaltigen Verbindungen (Ammoniak, Ammoniumchlorid,

Hexamethyldisilazan) unter Knüpfung einer Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung zur Reaktion bringen [5-9]. Hierbei werden hauptsächlich cyclische Produkte (n = 3,4) sowie offenkettige Oligomere und Polymere mit nicht weiter definiertem Polymerisationsgrad erhalten. Alkoxy- und Aryloxyphosphazene sind nach dieser Methode bisher noch nicht dargestellt worden, da stabile Trifluorphosphorane vom Typ $(RO)_2PX_3$ erst seit jüngster Zeit bekannt sind [10].

Weitere Darstellungsmöglichkeiten, die unter Knüfpung einer neuen Phosphor-Stickstoff-Bindung zur Bildung von Organophosphazenen führen, sind die Umsetzungen von Monochlorphosphinen (R_2PCl; R = Aryl, CF_3) mit Metallaziden [11,12] bzw. Organometallaziden [13] sowie die Chlorierung von Aminophosphinen ($R_2P\text{-}NH_2$; R = CF_3, C_3F_7) mit anschließender Dehydrohalogenierung [14]. Auch diese Verfahren führen zu cyclischen Produkten $[N = PR_2]_{3,4}$ (R = Aryl, CF_3, C_3F_7) sowie zu Polymerengemischen.
Von Sisler et al. [15] wird die Synthese cyclischer (n = 3,4) und linearpolymerer Phosphazene $[N = P(CH_3)_2]_n$ (M = 3500 - 12500) durch Thermolyse von Dimethyldiamino-phosphoniumchlorid in Gegenwart von Ammoniumchlorid beschrieben.

Hauptsächlich cyclische Organophosphazene werden durch verschiedene Ringschlußreaktionen [16-19] sowie durch Umsetzung von Phosphorsäure-diesteramiden mit Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff erhalten [20].

1.1. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist - ausgehend von monomeren Phosphazenen (Phosphiniminen) - eine Synthese für linearpolymere Organophosphazene zu entwickeln und die Abhängigkeit der mittleren Molekülmassen der Polymeren von den Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Lösungsmittel, Zeit) zu untersuchen.
Voraussetzung für die Darstellung von Polyphosphazenen ist die Synthese entsprechender - zur Polymerenbildung befähigter - Monophosphazene, die im Sinne einer angestrebten Polykondensation mindestens bifunktionell sein sollten.

Die dargestellten Monophosphazene sollen durch analytische und spektroskopische Daten eindeutig charakterisiert und auf ihr thermolytisches Verhalten bezüglich ihrer Kondensationsfähigkeit untersucht werden.
Die erhaltenen Thermolyseprodukte sollen durch klassische - (Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung) und spektroskopische (^{1}H-, ^{13}C-, ^{19}F-, ^{29}Si-, ^{31}P-NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie) Methoden identifiziert werden. Die Bildung eines jeden Produktes sollte - den Reaktionsbedingungen entsprechend - makroskopisch in einfacher Weise eindeutig beschreibbar sein.

2. Ueber die Darstellung monomerer Phosphazene (Phosphinimine

2.1. Allgemeine Betrachtung

Eine der bekanntesten Reaktionen zur Knüpfung einer Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung ist die Umsetzung trivalenter Phosphorverbindungen mit Aziden. Diese zunächst von Staudinger [21] mit Triphenylphosphin und Phenylazid durchgeführte Reaktion wurde in der Folgezeit unter Variation der Phosphor- und Azid-Komponente zur Darstellung einer Vielzahl neuer Phosphinimine (Monophosphazene) benutzt [22-27]

Umsetzungen von Trialkylphosphiten mit Trimethylsilylazid sind bisher noch nicht bekannt. Da jedoch gerade die hierbei zu erwartenden Phosphinimine $(RO)_3P{=}N{-}Si(CH_3)_3$ - wegen des idealen Verhaltens des Silylrestes als Abgangsgruppe [28] unter Abspaltung von Alkoxy-trimethylsilanen zur Bildung von Polyphosphazenen geeignet sein sollten, wurde der Synthese dieser Phosphinimine besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

2.2. Umsetzung von Trimethylphosphit mit Trimethylsilylazid

Trimethylphosphit (I) (Fa. Merck) reagiert mit Trimethylsilylazid (II) [29,30] unter Stickstoffentwicklung zum Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin (III):

$$\underset{\text{I}}{(CH_3O)_3P} + \underset{\text{II}}{(CH_3)_3Si\text{-}N_3} \xrightarrow[-N_2]{90°C} \underset{\text{III}}{(CH_3O)_3P{=}N\text{-}Si(CH_3)_3}$$

Die Verbindung III, die destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde, konnte aufgrund analytischer Daten (siehe Anhang), der ^1H-, ^{31}P- und ^{29}Si-NMR-Spektren sowie der Infrarot- und Massenspektren eindeutig identifiziert werden.

Das ^1H-NMR-Spektrum besteht - wie gefordert - aus einem Dublett (durch Kopplung der Methoxyprotonen mit dem Phosphor) bei δ = 3,6 ppm mit $^3J_{(^{31}P\text{-}^1H)}$ = 12 Hz und einem Singulett der Silylprotonen bei δ = 0,0 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 1 (Abb. 1).

Das ^1H-NMR-Spektrum des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins sowie die ^1H-NMR-Spektren aller folgenden Phosphinimine wurden zur Identifizierung der Silylprotonen sowohl ohne als auch mit Standard (TMS) vermessen. Die abgebildeten Spektren wurden ohne Standard aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen der erhaltenen Resonanzsignale sind jedoch stets auf TMS als Standard bezogen; sie stimmen aus meßtechnischen Gründen jedoch nicht mit der abgebildeten ppm-Skala überein (geringe Verschiebung).

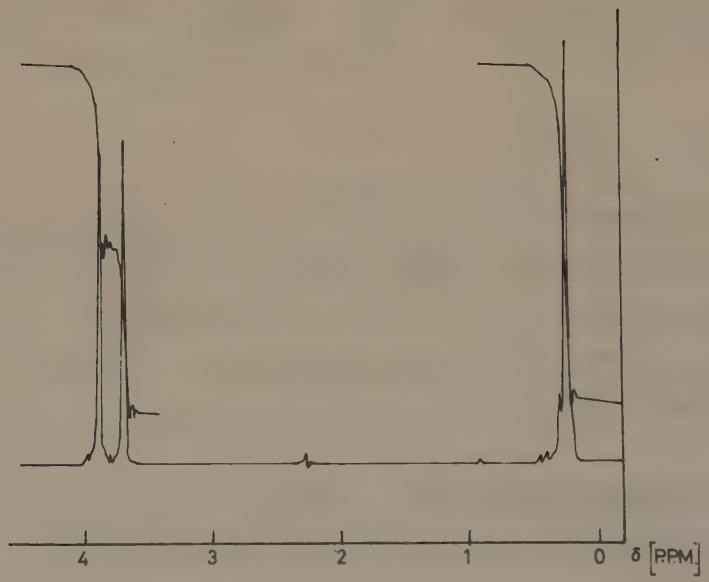


Abb. 1 ^{1}H-NMR-Spektrum des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, III

Im ^{1}H-heterospinentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins beobachtet man ein scharfes Signal bei δ = 5,16 ppm (Abb. 2).

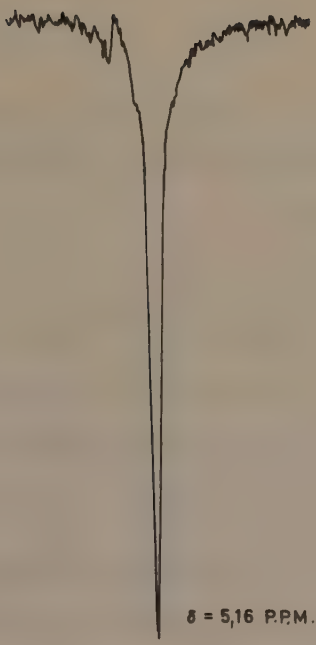


Abb. 2 ^{1}H-heterospinentkoppeltes ^{31}P-NMR-Spektrum des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins, III

Das ^{29}Si-NMR-Spektrum des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins zeigt ein Dublett bei δ = -12,6 ppm mit $^{2}J_{(^{31}P-^{29}Si)}$ = 34,5 Hz.

Die ^{29}Si-chemische Verschiebung und $^{2}J_{(^{31}P-^{29}Si)}$ -Kopplungskonstante sind typisch für Verbindungen mit einem P=N-Si$(CH_3)_3$-Fragment [31]. So findet man im allgemeinen die chemische Verschiebung des an einer ungesättigten Iminogruppe gebundenen Silylrestes gegenüber einem Trimethylsilylamino-Derivat deutlich nach höherem Feld verschoben.

Aehnliche Beobachtungen gelten auch für N-silylierte Sulfinamide [32]. Denselben Einfluß einer benachbarten Doppelbindung auf die chemische Verschiebung (Hochfeldverschie-

bung) der Trimethylsilylgruppe findet man auch beim Ersatz einer Methyl- durch eine Vinyl- oder Phenylgruppe [33].

Im Infrarot-Spektrum des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins (Abb. 3, Tab. 1) beobachtet man die charakteristische P=N-Absorption bei 1365 [cm^{-1}], wie sie größenordnungsmäßig auch von Wiegräbe et al. [34] bei Untersuchungen an ^{15}N-substituierten Phosphiniminen gefunden wurde.
Das Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin zeigt ferner die charakteristische P-O-C-Absorption [35] bei 1033 [cm^{-1}].

Für die Trimethylsilylgruppe des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins beobachtet man die symmetrische Deformationsschwingung $\delta_s(Si-CH_3)$ bei 1235 [cm^{-1}] sowie die asymmetrische CH_3-Pendelschwingung $\varrho(Si-CH_3)$ bei 883 und 830 [cm^{-1}] [36-38].

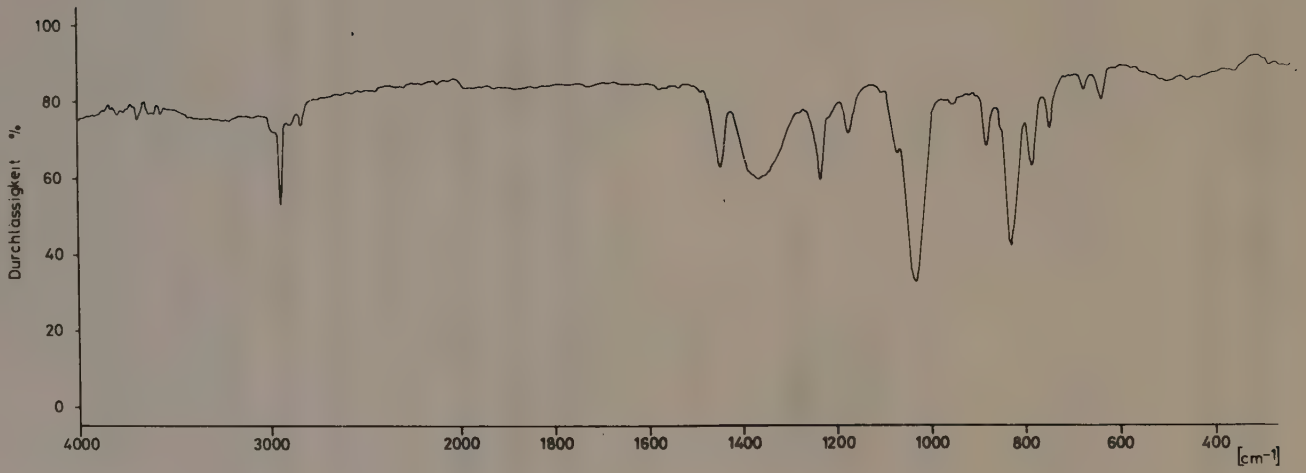


Abb. 3 IR-Spektrum des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, III

Tabelle 1: IR-Banden des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins [cm^{-1}]

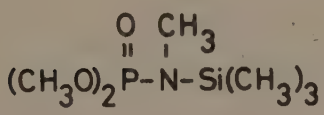
2950 (m), 1450 (m), 1365 (m), 1235 (m), 1175 (w), 1073 (sh), 1033 (vs), 883 (w), 830 (s), 788 (w), 750 (w), 678 (vw), 640 (vw).

Zeichenerklärung: vs = sehr stark s = stark
m = mittelstark
w = schwach vw = sehr schwach
sh = Schulter
b = breit
D = Doppelbande

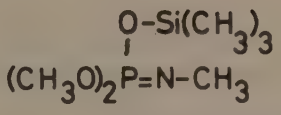
Das Massenspektrum des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins zeigt neben dem Molekül-Peak M^+ = 211 (1%) ein charakteristisches Fragment M^+-15 = 196 (100%), das auf den Verlust einer Methylgruppe zurückzuführen ist.

Neben der Verbindung III kann bei der Umsetzung des Trimethylphosphits mit Trimethylsilylazid aus dem Destillationsrückstand säulenchromatographisch eine Verbindung IV isoliert werden, die die gleichen analytischen Daten (siehe Anhang), sowie im Massenspektrum ein Molekülion gleicher Masse wie Verbindung III besitzt. Offensichtlich handelt es sich bei Verbindung IV um eine strukturisomere

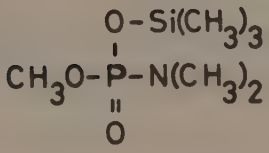
Verbindung zu III. Prinzipiell denkbar für diese Verbindung sind die Strukturen IVa - IVc:



IVa



IVb



IVc

Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist jede der Verbindungen IVa - IVc durch drei Resonanzsignale repräsentiert. Bezeichnet man die Methoxyprotonen mit H_A, die N-Methylprotonen mit H_B und die Silylprotonen mit H_C, so ergibt sich für Verbindung IVa und IVb ein Intensitätsverhältnis der zu erwartenden Resonanzsignale $H_A : H_B : H_C = 2 : 1 : 3$, das mit dem gemessenen Intensitätsverhältnis (Abb. 4) übereinstimmt. Verbindung IVc mit einem Intensitäsverhältnis $H_A : H_B : H_C = 1 : 2 : 3$ scheidet somit als mögliche Struktur aus.

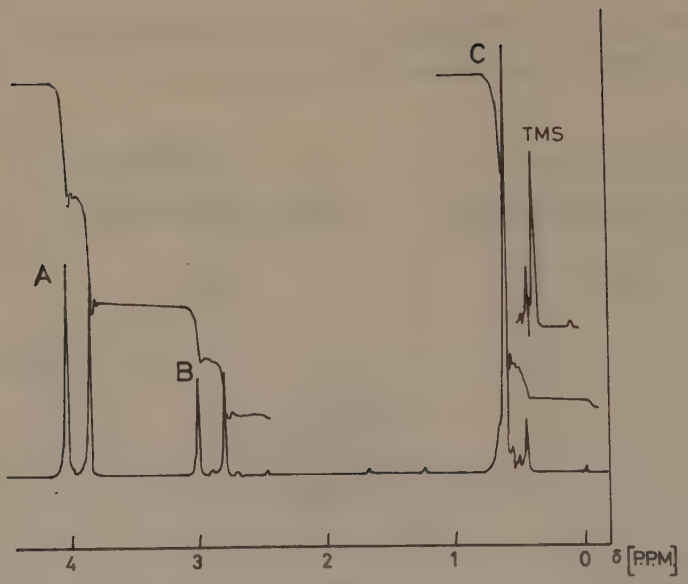


Abb. 4 ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung IV

Die Methoxyprotonen bei δ = 3,6 ppm spalten durch Kopplung mit dem ^{31}P-Kern zu einem Dublett mit $^{3}J_{(^{31}P-^{1}H)}$ = 11,1 Hz auf. Ebenfalls durch Kopplung mit dem ^{31}P-Kern spalten die N-Methylprotonen bei δ = 2,5 ppm zu einem Dublett mit $^{3}J_{(^{31}P-^{1}H)}$ = 12,7 Hz auf.
Die Größe der Kopplungskonstanten der N-Methylprotonen (12,7 Hz) liegt in der Größenordnung, wie man sie für eine H-C-N-P-Kopplung über eine Phosphor-Stickstoff-Einfachbindung (Struktur IVa) zu erwarten hat [39]. Für eine H-C-N=P-Kopplung über eine Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung (Struktur IVb) ist dagegen eine fast doppelt so

große Kopplungskonstante zu erwarten [40]. Der Struktur IVa kommt somit die größere Wahrscheinlichkeit zu.

Das ^{1}H-heterospinentkoppelte ^{31}P-NMR-Spektrum der Verbindung IV (Abb. 5) zeigt ein gegenüber Verbindung III (Abb. 2) deutlich nach tieferem Feld verschobenes Singulett bei δ = -11,3 ppm.
Eine derart starke Tieffeldverschiebung ist für Verbindung IVb nicht zu erwarten, wie Messungen von Goldwhite et al. [40] an Tris-(methoxy)-N-(methyl)phosphinimin zeigen, für das sie eine chemische Verschiebung δ_p = -1,1 ppm angeben.

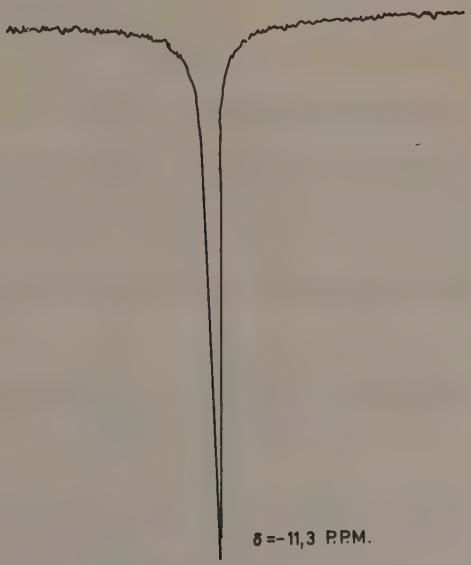


Abb. 5 ^{1}H-heterospinentkoppeltes ^{31}P-NMR-Spektrum von Verbindung IV

Das ^{29}Si-NMR-Spektrum von Verbindung IV zeigt ein Dublett bei δ = 12,6 ppm mit $^{2}J_{(^{31}P-^{29}Si)}$ = 8,6 Hz. ^{29}Si-chemische Verschiebungen dieser Größenordnung werden bei allen aliphatischen N-Si$(CH_3)_3$-Verbindungen gefunden [41] und stehen im Einklang mit der postulierten Struktur IVa.

Das Infrarot-Spektrum der Verbindung IV (Abb. 6, Tab. 2) zeigt - wie gefordert für Struktur IVa - eine P=O-Absorption bei 1258 [cm^{-1}] [42,43], die allerdings nur als Schulter erkennbar ist. Eine P=N-Absorption, wie sie aufgrund von Struktur IVb zu beobachten sein müßte, tritt nicht auf.
Verbindung IV zeigt ferner die charakteristische P-O-C-Absorption bei 1028 [cm^{-1}] sowie die symmetrische Deformationsschwingung δ_s(Si-CH_3) = 1243 [cm^{-1}].
Auf eine Zuordnung der asymmetrischen CH_3-Pendelschwingung ϱ(Si-CH_3) muß verzichtet werden, da sie nicht eindeutig von der P-N- und N-CH_3-Absorption, die im selben Bereich erfolgt, unterschieden werden kann.

Tabelle 2: IR-Banden des Bis-(methoxy)-N-(methyl)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxids [cm^{-1}]

2950 (s), 2900 (w), 2845 (w), 1460 (m), 1440 (w, sh), 1258 (sh), 1243 (vs), 1200 (m), 1178 (m), 1092 (m), 1060 (s), 1028 (vs), 928 (vs), 846 (vs), 825 (s), 788 (m), 772 (m), 760 (m), 690 (w), 658 (w).

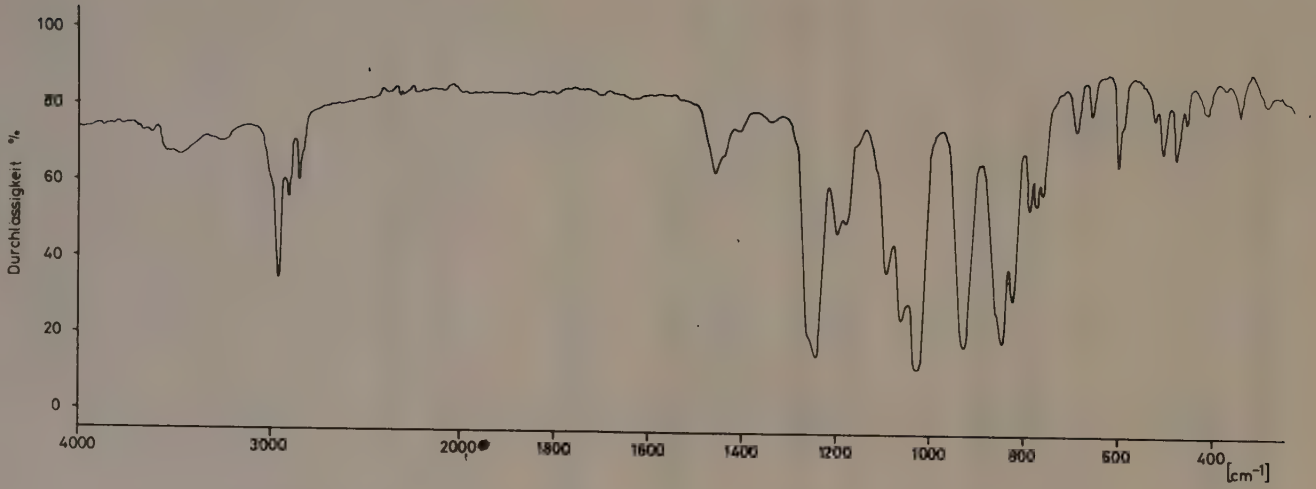
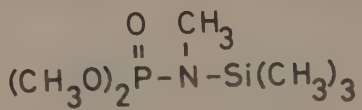


Abb. 6 IR-Spektrum von Verbindung IV [Bis-(methoxy)-N-(methyl)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxid]

Das Massenspektrum von Verbindung IV gleicht im wesentlichen - bis auf einige Intensitätsunterschiede bei Fragmenten kleinerer Massenzahlen - dem Spektrum von Verbindung III.
Neben dem Molekül-Peak M^+ = 211 (2%) wird wiederum die charakteristische Fragmentierung M^+-15 (100%), die auf den Verlust einer Methylgruppe zurückzuführen ist, beobachtet.

Aufgrund analytischer (siehe Anhang) und spektroskopischer Daten kommt der Verbindung IV somit eindeutig die Struktur IVa zu:



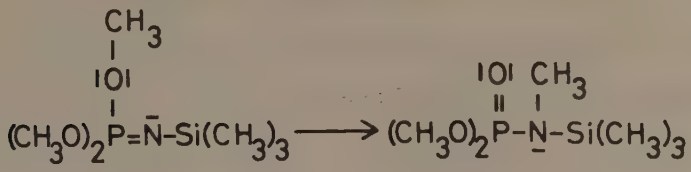
Bis-(methoxy)-N-(methyl)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxid, IVa [+)]

Die Bildung des Bis-(methoxy)-N-(methyl)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxids, IVa, läßt sich durch Umlagerung

---

[+)] Die Ergebnisse bei der Umsetzung von Trimethylphosphit mit Trimethylsilylazid wurden durch Arbeiten von Schmutzler et al. [44)] in jüngster Zeit im vollen Umfang bestätigt.

des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, III, erklären und sollte in der großen Stabilität der P=O-Bindung (120 kcal/Mol) [45] begründet sein:



III IVa

Umlagerungen ähnlicher Art wurden bereits von Arbuzov [46,47] beschrieben und finden sich auch in der jüngeren Literatur wieder [39,48].

2.2.1. Thermolyse des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins

Die Thermolyse des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins führt nach 48 Stunden bei 200°C zu einem weißen, äußerst harten Reaktionsprodukt mit einem Phosphor-Stickstoff-Verhältnis von 1 : 1 (V).
Die Verbindung ist stark hygroskopisch und wird nur von Wasser und Methanol gelöst.
Wie IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, findet beim Lösen der Substanz in Methanol keine chemische Umsetzung statt, so daß d-Methanol ohne Bedenken für ^{1}H-, ^{31}P-, ^{29}Si- und ^{13}C-NMR-Messungen verwendet werden kann.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ = 3,2 ppm (Abb. 7).

Im ^{1}H-heterospinentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett bei δ = 22,7 ppm (Abb. 8).

Im ^{29}Si-NMR-Spektrum wird - wie aufgrund des ^{1}H-NMR-Spektrums schon erwartet - kein Resonanzsignal beobachtet.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt in Uebereinstimmung mit dem Protonenresonanzspektrum ein etwas breites Singulett bei

δ = 56,6 ppm (Standard: TMS intern).

Eine osmometrisch durchgeführte Molmassenbestimmung in Methanol ergab ein Molekulargewicht von 281. Eine massenspektrometrische Untersuchung ließ keine charakteristischen Fragmente erkennen; offenbar hat sich die sehr hygroskopische Substanz schon vor der Eingabe zersetzt.

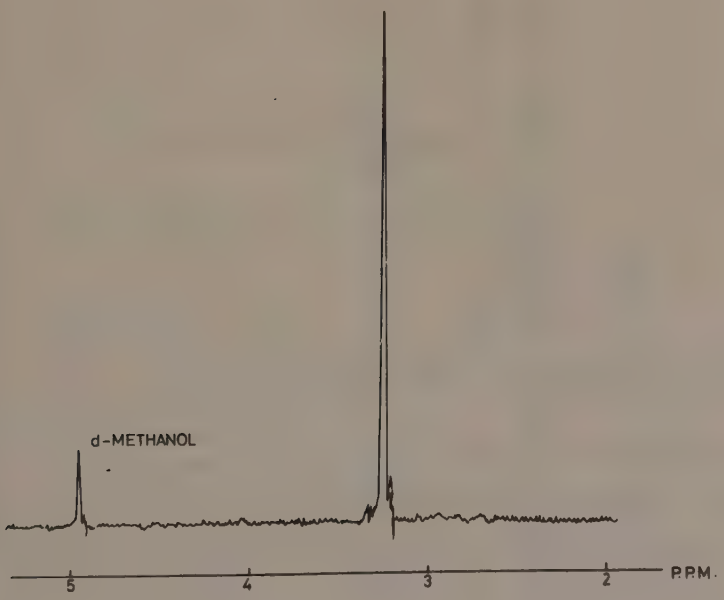


Abb. 7 ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung V

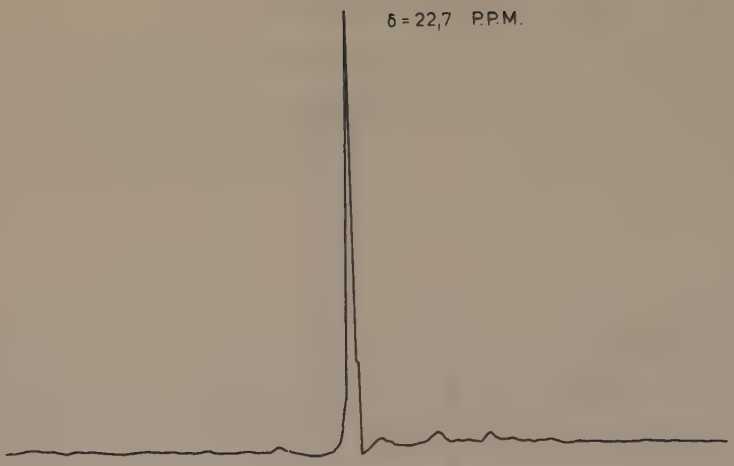


Abb. 8 ^{1}H-heterospinentkoppeltes ^{31}P-NMR-Spektrum von Verbindung V

Tabelle 3: IR-Banden von Verbindung V [cm^{-1}]

3420 (m, b), 3010 (m), 1635 (w), 1483 (vs), 1403 (m), 1393 (sh), 1290 (vs), 1260 (sh), 1155 (m), 1112 (sh), 1095 (s), 1080 (sh), 973 und 948 (s, D), 760 (s), 736 (s), 668 (w), 515 (vs).

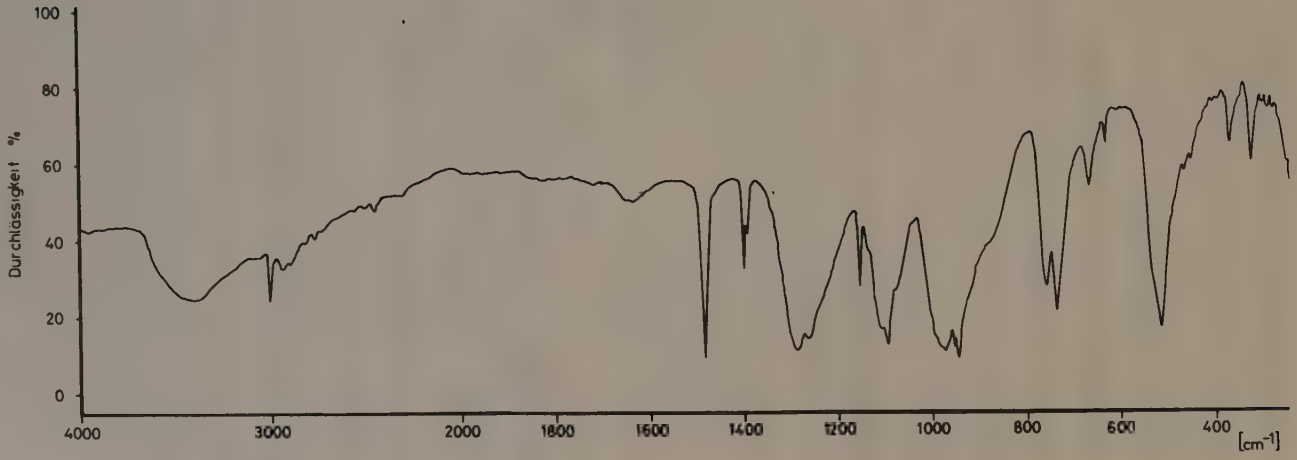


Abb. 9 IR-Spektrum von Verbindung V

Wie die ^{31}P-, ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Daten zeigen, besitzt das Thermolyseprodukt V eine Sorte chemisch äquivalenter ^{31}P- und ^{13}C-Kerne, sowie auch nur eine Sorte chemisch äquivalenter Protonen.

Wie hochauflösende ^{13}C-NMR-Messungen an Verbindung V zeigen, handelt es sich bei dem zunächst als Singulett (etwas breit) angenommenen Resonanzsignal bei δ_C = 56,6 ppm in Wirklichkeit um ein 1,1,1-Triplett mit einer Kopplungskonstante J = 4,1 Hz.

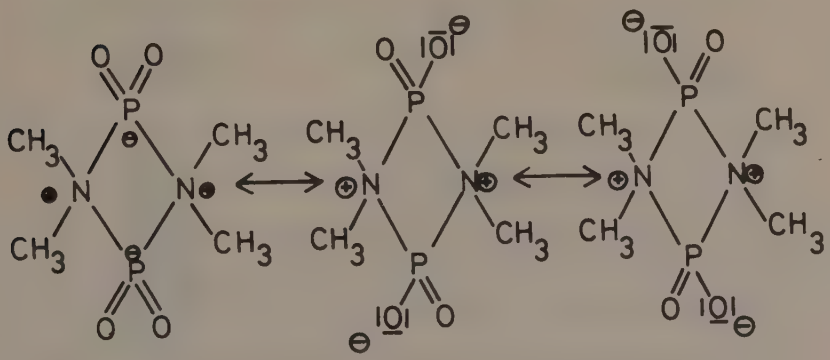
Die Bildung eines solchen Tripletts ist nur durch direkte Kopplung eines ^{13}C-Kerns mit einem ^{14}N-Kern (I = 1) zu verstehen und spricht somit für eine direkte Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung in V. Die Größe der ermittelten Kopplungskonstante $J_{(^{13}C-^{14}N)}$ = 4,1 Hz liegt in einer Größenordnung, wie sie für $^{13}C-^{14}N$-Kopplungen üblich ist [49].

Die für eine N-Methylgruppe etwas zu starke Tieffeldverschiebung δ_C = 56,6 ppm (gewöhnlich werden N-Methylgruppen im ^{13}C-NMR-Spektrum zwischen 12 und 45 ppm beobachtet) [50] spricht für eine Methylgruppierung an einem positivierten Stickstoffatom.

Wie ^{13}C-NMR-Messungen an Tetramethylammoniumbromid zeigen, besitzt eine an einem positivierten Stickstoffatom gebundene Methylgruppe eine chemische Verschiebung δ_C = 56,4 ppm [51], wie sie größenordnungsmäßig auch für Verbindung V gefunden wurde. Ebenso, wie sich das ^{13}C-

Resonanzsignal einer an einem positivierten Stickstoffatom gebundenen Methylgruppe nach tieferem Feld verschiebt, beobachtet man auch eine deutliche Tieffeldverschiebung des ^{1}H-Resonanzsignals im Protonenresonanzspektrum; ^{1}H-NMR-Messungen an Tetramethylammoniumbromid zeigen für $\overset{\oplus}{N}-CH_3$ eine chemische Verschiebung δ_H = 3,2 ppm [51], wie sie größenordnungsmäßig auch für Verbindung V gemessen wurde.

In Uebereinstimmung mit den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopischen Daten wird dem Thermolyseprodukt V die Struktur eines cyclischen mesomeriestabilisierten Metaphosphorsäure-amids zugeschrieben:

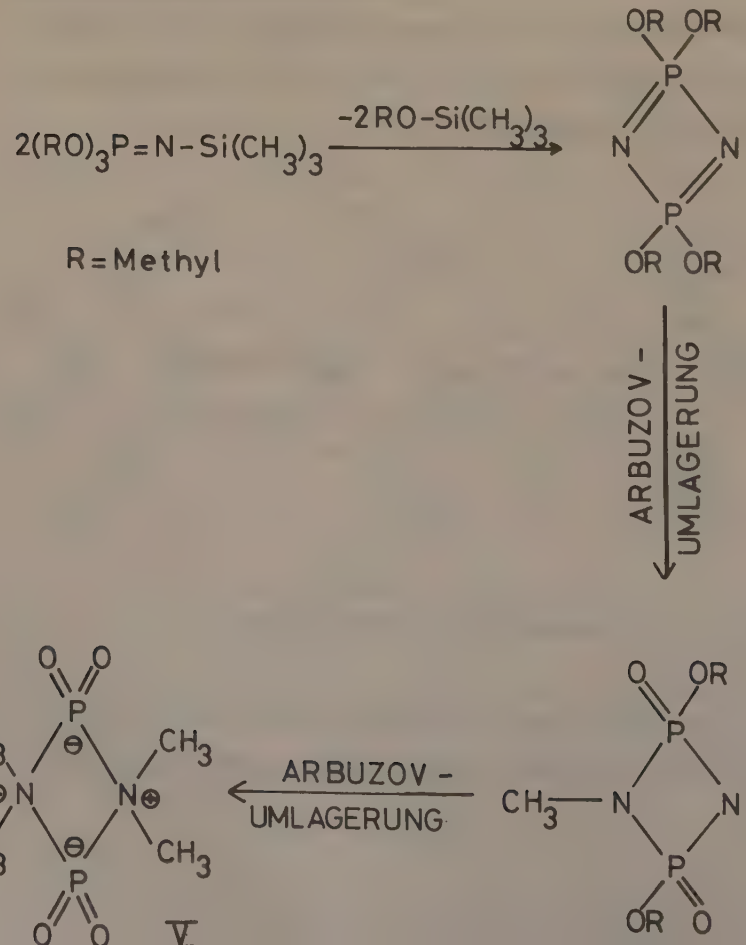


Verb. V: Metaphosphorsäure-dimethylamid

Aehnliche Metaphosphorsäure-amide wurden von Michaelis [52] durch Abspaltung von Aethylchlorid aus Phosphorsäure-

äthylester-diäthylamid-chlorid und von Tolkmith [53] durch Pyrolyse von Amiden der Tri- und Tetraphosphorsäure erhalten.

Die Bildung des Metaphosphorsäure-dimethylamids läßt sich durch intermolekulare Trimethyl-methoxysilan-Abspaltung aus dem Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin mit einer sich anschließenden zweifachen Arbuzov-Umlagerung erklären:



Im Einklang mit der postulierten Struktur V steht auch eine starke IR-Absorption zwischen 680-760 [cm^{-1}], die charakteristisch für P-N-Verbindung ist [54] sowie eine starke Absorption zwischen 1260 und 1290 [cm^{-1}], die charakteristisch für P=O-Verknüpfungen ist [42].

Die im ^{31}P-NMR-Spektrum gemessene chemische Verschiebung δ_P = 22,7 ppm liegt in einem Bereich, der typisch für tetrakoordinierte Phosphorverbindungen ist [55] und stimmt somit größenordnungsmäßig mit einer für Verbindung V zu erwartenden chemischen Verschiebung überein.

Eine lineare Struktur, die prinzipiell für das Metaphosphorsäure-dimethylamid auch möglich wäre, kann aufgrund des ^{31}P-NMR-Spektrums ausgeschlossen werden.

Nicht auszuschließen ist dagegen die Struktur eines cyclischen trimeren Amids, wie die osmometrisch durchgeführte Molmassenbestimmung zeigt. Für ein solches Amid läßt sich ein dem cyclischen Dimeren entsprechender Reaktionsweg formulieren. Die spektroskopischen Daten eines solchen trimeren Metaphosphorsäure-amids sollten sich nicht wesentlich von einem dimeren Produkt unterscheiden.

2.3. Umsetzung von Triäthylphosphit mit Trimethylsilylazid

Triäthylphosphit (Fa. Fluka) reagiert bei 90-125°C mit Trimethylsilylazid unter Stickstoffentwicklung zum Tris-(äthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin (VI):

$$(CH_3-CH_2-O)_3P + (CH_3)_3Si-N_3 \xrightarrow[-N_2]{90-125°C} (CH_3-CH_2-O)_3P=N-Si(CH_3)_3$$

VI

Die Verbindung VI kann durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Alle analytischen sowie spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit der formulierten Struktur VI. Eine Umlagerung von Verbindung VI, ähnlich wie sie bei Verbindung III beobachtet wurde, konnte nicht festgestellt werden.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Tris-(äthoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins zeigt ein Multiplett bei δ = 3,9 ppm, das den Methylenprotonen zuzuordnen ist und das durch Kopplung der Methylenprotonen mit dem ^{31}P-Kern und den Methylprotonen aufgespalten ist. Es wird ferner ein Triplett der Methylprotonen (Kopplung mit den Methylenprotonen) bei δ = 1,3 ppm und ein Singulett der Silylprotonen, das mit dem TMS-Signal zusammenfällt, beobachtet (Abb. 10).

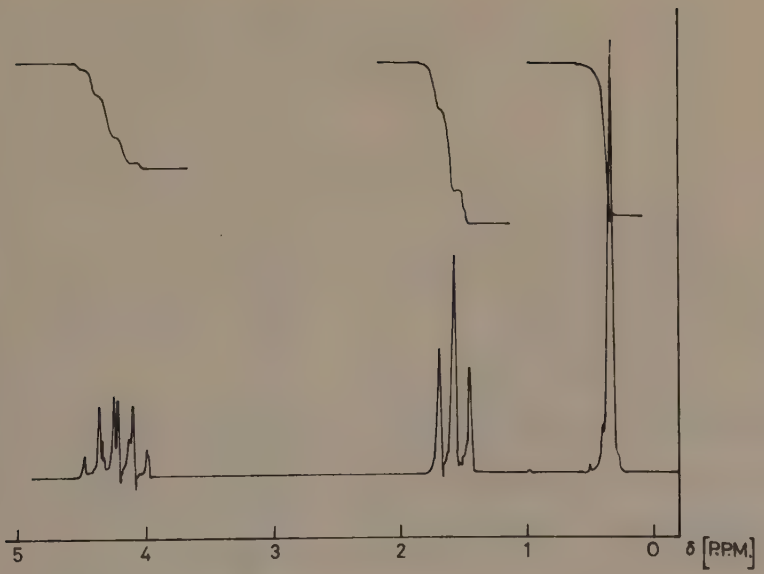


Abb. 10 ^{1}H-NMR-Spektrum des Tris-(äthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, VI

Im ^{1}H-heterospinentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett bei δ = 8,3 ppm, das größenordnungsmäßig die gleiche chemische Verschiebung wie Verbindung III aufweist.

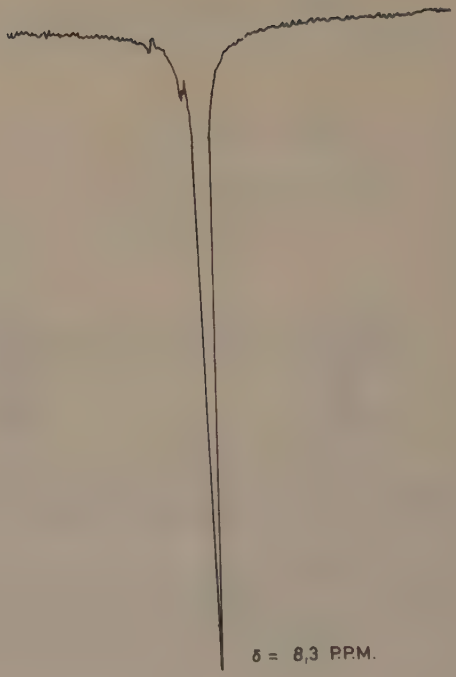


Abb. 11 ^{1}H-heterospin-entkoppeltes ^{31}P-NMR-Spektrum des Tris-(äthoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins, VI

Das ^{29}Si-NMR-Spektrum des Tris-(äthoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins zeigt mit einem Dublett bei δ = -13,5 ppm und $^{2}J_{(^{31}P-^{29}Si)}$ = 34,2 Hz gute Uebereinstimmung mit den für das Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin gemessenen Werten.

Im IR-Spektrum des Tris-(äthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins beobachtet man die charakteristischen Banden ν(P=N) = 1348, ν(P-O-C) = 1036, δ_s(Si-CH_3) = 1237 und ϱ(Si-CH_3) = 874; 832 [cm^{-1}] (Abb. 12, Tab. 4).

Tabelle 4: IR-Banden des Tris-(äthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins [cm^{-1}]

2940 (vs), 2900 (sh), 1472 (m), 1437 (sh), 1405 und 1372 (D, s), 1348 (s), 1335 (sh), 1295 (sh), 1237 (s), 1215 (vw), 1160 (m), 1095 (m), 1073 (m), 1036 (vs), 963 (s), 874 (s), 832 (s), 820 (sh), 790 (sh), 751 (m), 680 (w), 646 (w), 591 (vw).

Im Massenspektrum [m/e (rel. Intensität)] des Tris-(äthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins ist neben dem Molekül-Peak M^+ = 253 (1%) eine Fragmentierung M^+-15 = 238 (16%), die auf den Verlust einer Methylgruppe zurückzuführen ist, zu beobachten.

Das Tris-(äthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin soll nach Filonenko et al. [56] auch durch Umsetzung von Triäthylphosphit mit N-Chlorhexamethyldisilazan zu erhalten sein. Da spektroskopische Daten nicht vermittelt werden, ist ein Vergleich von Verbindung VI mit dem von Filonenko et al. beschriebenen Produkt nicht möglich.

Die Thermolyse des Tris-(äthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins führt nach 48 Stunden bei 200°C zu einem stark hygroskopischen, leicht zerfließlichen Feststoff, der leicht gelb gefärbt war; die Verbindung wurde nicht näher untersucht.

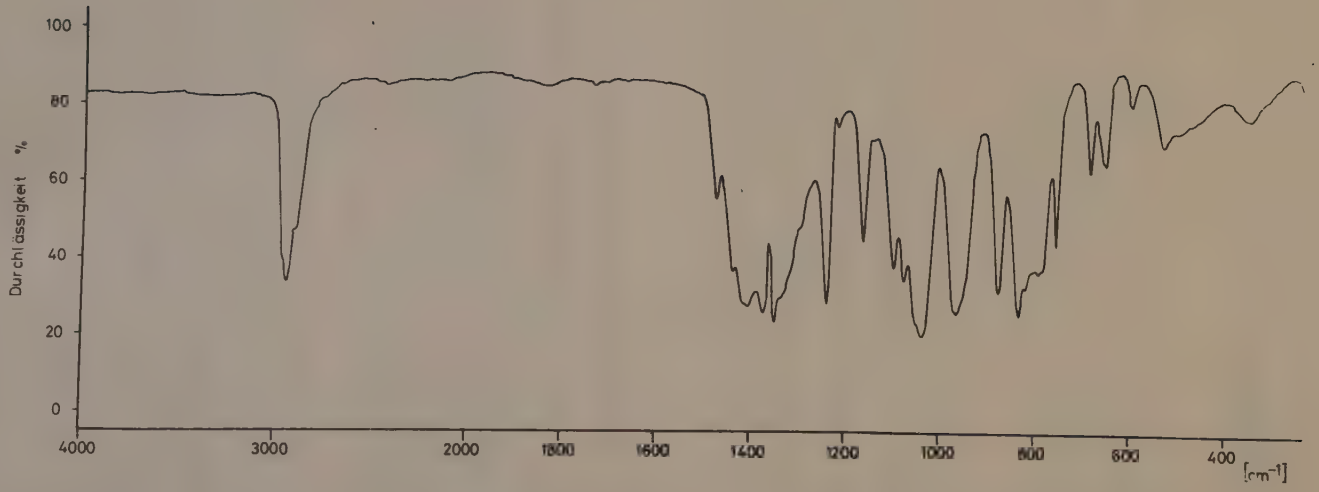
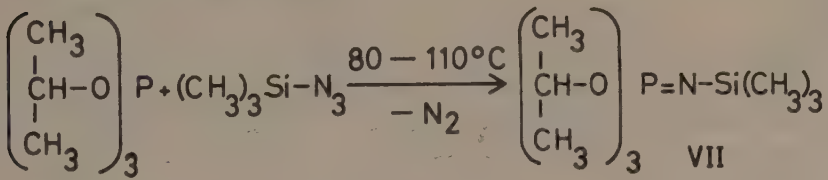


Abb. 12 IR-Spektrum des Tris-(äthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, VI

2.4. Umsetzung von Triisopropylphosphit mit Trimethylsilylazid

Analog dem Triäthylphosphit reagiert auch das Triisopropylphosphit [57] ohne Nebenreaktionen bei 80-110°C unter Stickstoffentwicklung glatt zum Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin (VII):



Die Verbindung VII kann durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden und aufgrund analytischer (siehe Anhang) und spektroskopischer Daten eindeutig identifiziert werden.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum besteht - wie erwartet - aus einem Multiplett der CH-Protonen bei δ = 4,5 ppm, einem Dublett der CH_3-Protonen bei δ = 1,2 ppm und einem Singulett der Silylprotonen, das mit dem TMS-Signal zusammenfällt (Abb. 13).

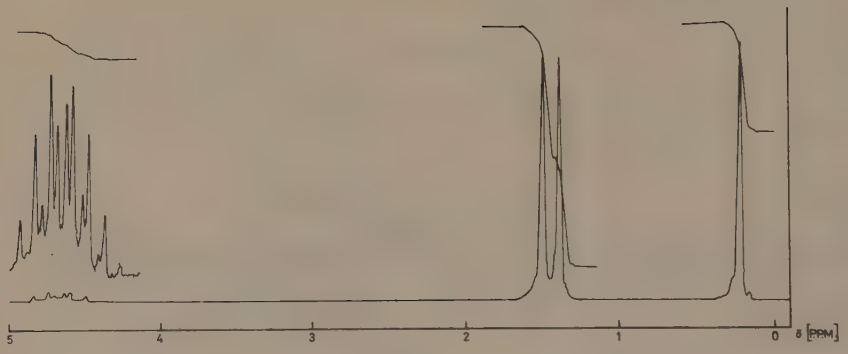


Abb. 13 ^{1}H-NMR-Spektrum des Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, VII

Im ^{1}H-heterospinentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett bei δ = 11,6 ppm, das größenordnungsmäßig mit den bei Verbindung III und VI gemessenen chemischen Verschiebungen übereinstimmt (Abb. 14).

Abb. 14 ^{1}H-heterospin-entkoppeltes ^{31}P-NMR-Spektrum des Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, VII

Das ^{29}Si-NMR-Spektrum des Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins zeigt ein Dublett bei δ = -14,5 ppm mit $^{2}J_{(^{31}P-^{29}Si)}$ = 35,4 Hz.
Die chemische Verschiebung δ_{Si} und $^{2}J_{(^{31}P-^{29}Si)}$ -Kopplungskonstante zeigen somit die gleichen Größenordnungen, wie sie auch schon bei Verbindung III und VI beobachtet worden sind.

Im IR-Spektrum des Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins beobachtet man die P=N-Absorption bei 1321 [cm^{-1}] und die P-O-C-Absorption bei 1005 [cm^{-1}]. Die bei 1238 [cm^{-1}] zu beobachtende Bande ist der symmetrischen Deformationsschwingung $\delta_s(Si-CH_3)$ zuzuordnen. Bei 860 und 841 [cm^{-1}] beobachtet man wiederum die asymmetrische CH_3-Pendelschwingung $\varrho(Si-CH_3)$ (Abb. 15, Tab. 5).

Tabelle 5: IR-Banden des Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins [cm^{-1}]

2975 (vs), 2943 (m), 2890 (sh), 1480 (sh), 1462 (sh), 1448 (sh), 1400 (s), 1378 (s), 1367 (sh), 1321 (s), 1238 (s), 1173 (s), 1135 (s), 1105 (s), 1028 (sh), 1005 (vs), 895 (s), 860 (s), 831 (s), 786 (s), 750 (w), 678 (w), 647 (w), 593 (vw).

Im Massenspektrum des Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins beobachtet man neben dem Molekül-Peak M^+ = 295 (12%) und M^+-15 = 280 (32%) ein charakteristisches Fragment höherer Massenzahl 280 - $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ = 222 (29%).

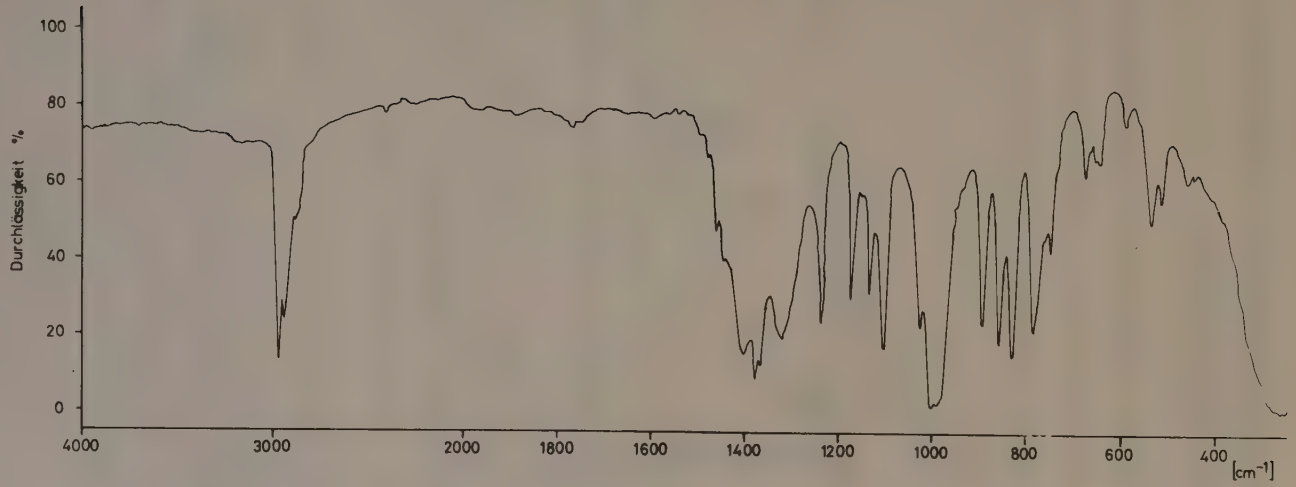
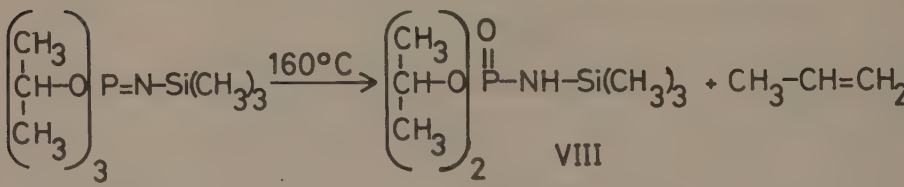


Abb. 15 IR-Spektrum des Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, VII

2.4.1. Thermolytisches Verhalten des Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins

Beim Erhitzen des Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins auf 160°C kommt es - sowohl im geschlossenen als auch im offenen System unter Argonatmosphäre - unter Abspaltung von Propylen zur Bildung des Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxids (VIII):



VIII

Die Verbindung VIII, die in langen farblosen Nadeln bzw. Tafeln kristallisiert, ist in allen herkömmlichen Lösungsmitteln löslich und kann aus Diäthyläther bzw. n-Pentan umkristallisiert werden.
Alle analytischen (siehe Anhang) und spektroskopischen Daten entsprechen den für die Verbindung VIII zu erwartenden Werten:

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Bis-(isopropoxy)-N-(trimethyl-

+) Das abgespaltenene Propylen wurde zum 1,2-Dibrompropan bromiert und anschließend massenspektrometrisch identifiziert.

silyl)phosphinoxids zeigt ein Multiplett der CH-Protonen bei δ = 4,5 ppm, ein schwach aufgespaltenes Dublett des NH-Protons bei δ = 3,8 ppm sowie ein Dublett der Methylprotonen bei δ = 1,3 ppm; die Silylprotonen zeigen gegenüber TMS eine Tieffeldverschiebung von δ = 0,2 ppm (Abb. 16).

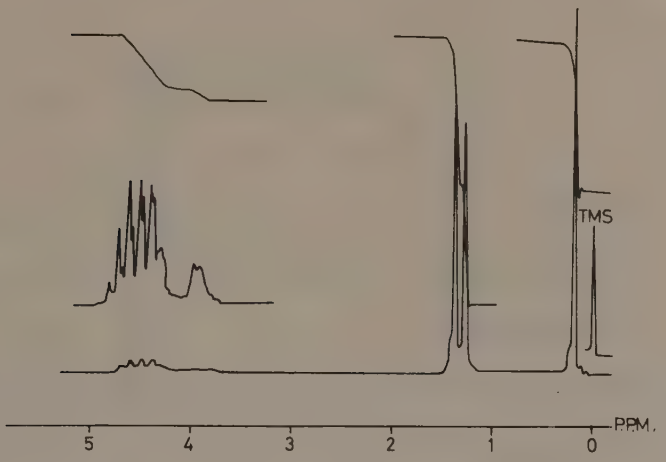


Abb. 16 ^{1}H-NMR-Spektrum des Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxids, VIII

Im ^{1}H-heterospinentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum beobachtet man neben dem Singulett bei δ = -7,3 ppm ein weiteres Singulett bei δ = -8,8 ppm (Abb. 17).
Die geringe Differenz der chemischen Verschiebung der

beiden Resonanzsignale - deren Intensitäten stets in einem Verhältnis von 2 : 1 bzw. 3 : 1 zueinander beobachtet werden - legt die Vermutung nahe, daß wir es hier mit Rotationsisomeren zu tun haben, deren Bildung auf Hinderung der freien Drehbarkeit um die P-O-C- bzw. P-N-Si-Achse beruht. Eine Trennung der beiden Isomeren durch mehrmaliges Umkristallisieren und selbst durch Sublimation war nicht zu erreichen.

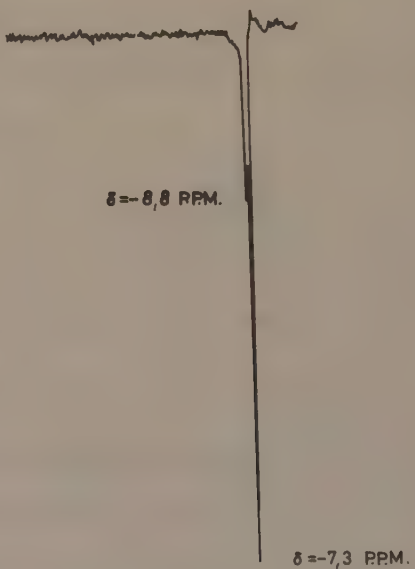


Abb. 17 ^{1}H-Heterospin-entkoppeltes ^{31}P-NMR-Spektrum des Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxids, VIII

Im ^{29}Si-NMR-Spektrum beobachtet man ein Dublett bei δ = 5,3 ppm mit $^{2}J_{(^{31}P-^{29}Si)}$ = 1,2 Hz. Die ^{29}Si-chemische Verschiebung und ^{31}P-^{29}Si-Kopplungskonstante liegen in einer Größenordnung, wie man sie für das

Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxid - aufgrund der für das Bis-(methoxy)-N-(methyl)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxid (Verb. IVa) gemessenen Werte - erwarten sollte.

Im IR-Spektrum der Verbindung VIII beobachtet man die charakteristische P=O-Absorption bei 1240 [cm^{-1}] sowie die P-O-C-Absorption zwischen 990 und 1010 [cm^{-1}]. Ueber die Lage der symmetrischen Deformationsschwingung $\delta_s(Si-CH_3)$ ist aufgrund der starken P=O-Absorption bei 1240 [cm^{-1}] keine Aussage zu machen. Die bei 845 [cm^{-1}] auftretende Bande kann der asymmetrischen CH_3-Pendelschwingung $\varrho(Si-CH_3)$ zugeordnet werden. Banden bei 778 und 890 [cm^{-1}] sind eindeutig der P-N-Absorption zuzuschreiben [4,40,58]. Die bei 3250 und 1560 [cm^{-1}] zu beobachtenden Banden sind auf NH-Schwingungen zurückzuführen [4].

Tabelle 6: IR-Banden des Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxids [cm^{-1}]

3250 (m, b), 2970 (m), 2920 (sh), 1560 (w), 1460 (w), 1440 (sh), 1376 (m), 1363 (w), 1240 (s), 1170 (m), 1130 (m), 1103 (m), 1010 und 990 (D, vs), 890 (m), 845 (m), 778 (m).

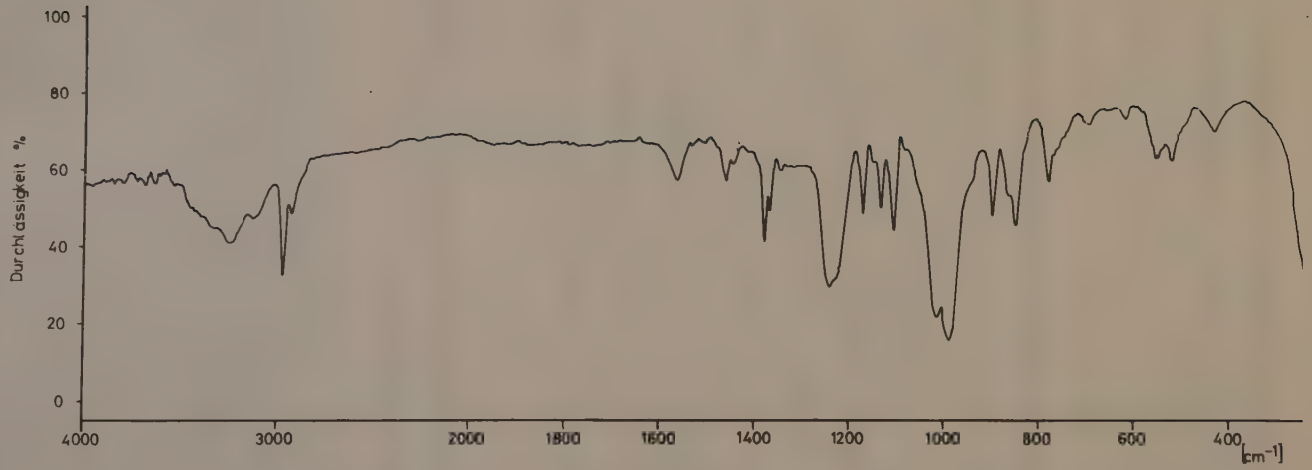
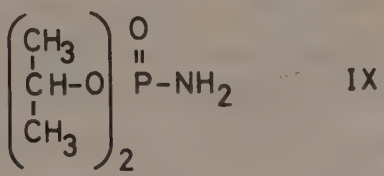


Abb. 18 IR-Spektrum des Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxids, VIII

Das Massenspektrum des Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxids zeigt neben dem Molekül-Peak M^+ = 253 (2%) das typische Fragment M^+-15 = 238 (9%).
Eine osmometrisch in Benzol durchgeführte Molmassebestimmung ergibt ein Molekulargewicht von 290.

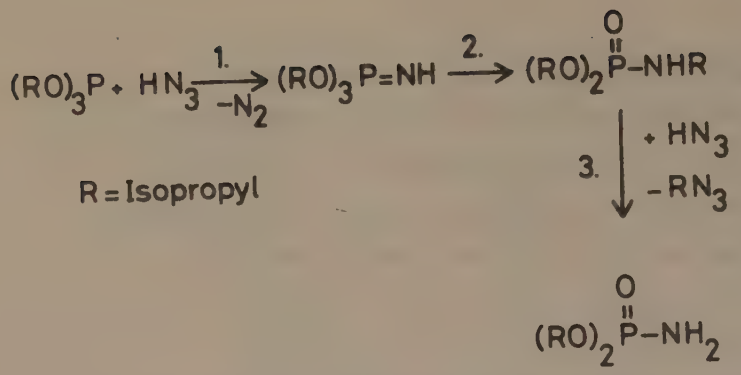
2.4.2. Umwandlung des Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxids zum Phosphorsäure-di-isopropylester-amid

Das Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxid wandelt sich beim Stehen an der Luft nach mehreren Tagen in das Phosphorsäure-di-isopropylester-amid (IX) um,

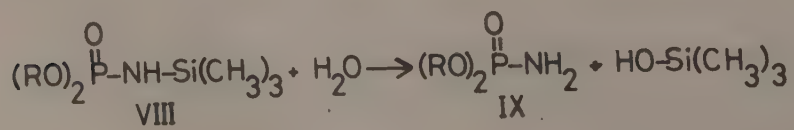


IX

Phosphorsäure-di-isopropylester-amid wurde erstmals von Todd et al. [59] durch Umsetzung von Phosphorigsäure-di-isopropylester mit Pentachloräthan in Gegenwart einer Base erhalten.
Kabachnik und Gilyarov [60] kamen später durch Umsetzung von Triisopropylphosphit mit Stickstoffwasserstoffsäure zum gleichen Reaktionsprodukt, wobei sie folgenden Reaktionsweg vorschlugen:



Hierbei ist der 1. Reaktionsschritt der Umsetzung des Triisopropylphosphits mit Trimethylsilylazid (S. 31) völlig analog. Im 2. Reaktionsschritt jedoch erfolgt die Bildung des Phosphinoxids nicht unter Abspaltung von Propylen (siehe S. 36), sondern in Form einer Umlagerung. Da das Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxid VIII "in Substanz" isoliert wurde, also eine Reaktion mit überschüssigem Azid nicht mehr möglich ist, muß für die Bildung des Amids IX aus dem Phosphinoxid VIII ein anderer Reaktionsweg gelten als der, wie er von Kabachnik und Gilyarov für die oben beschriebene "Eintopf-Reaktion" im 3. Reaktionsschritt vorgeschlagen worden war.
Am wahrscheinlichsten ist eine Reaktion des hygroskopischen Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxids VIII mit Wasser (Luftfeutigkeit) unter Abspaltung von Trimethylsilanol zum Phosphorsäure-di-isopropylester-amid IX zu formulieren:



Die Verbindung IX kann analytisch (siehe Anhang) und spektroskopisch eindeutig identifiziert werden:

Im ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung IX beobachtet man ein Multiplett der CH-Protonen bei δ = 4,6 ppm, ein Singulett der NH_2-Protonen bei δ = 3,9 ppm und ein Dublett der CH_3-Protonen bei δ = 1,3 ppm (Abb. 19).

Die Zuordnung der NH_2-Protonen konnte durch D_2O-Austausch gesichert werden.
Das Verhältnis der Intensitäten der einzelnen Resonanzsignale stimmt mit dem für die Verbindung IX erwarteten Verhältnis überein.

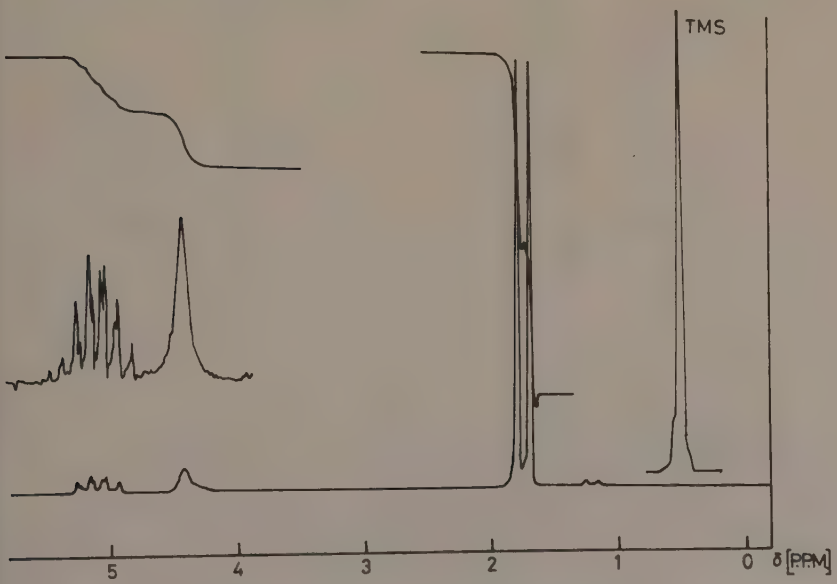


Abb. 19 ^{1}H-NMR-Spektrum des Phosphorsäure-di-iso-propylester-amids, IX

Im ^{1}H-heterospinentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett bei δ = -1,3 ppm, wie man es größenordnungsmäßig für Verbindung IX erwarten sollte (Abb. 20).

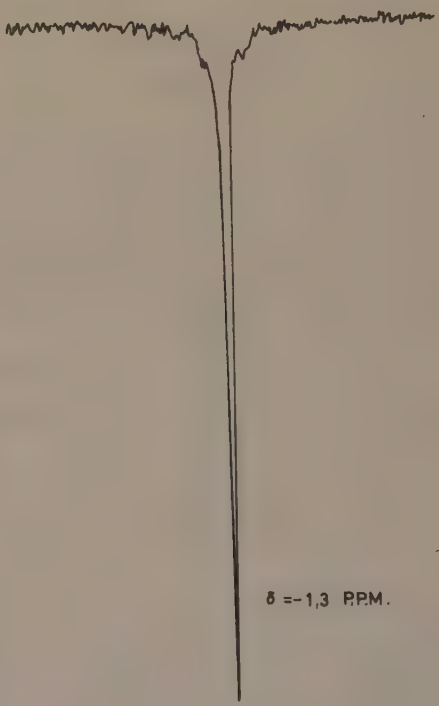


Abb. 20 ^{1}H-heterospinentkoppeltes ^{31}P-NMR-Spektrum des Phosphorsäure-di-isopropylester-amids, IX

Das IR-Spektrum (Abb. 21, Tab. 7) stimmt mit dem von Chapman [61] für das Phosphorsäure-di-isopropylester-amid veröffentlichten IR-Spektrum überein.

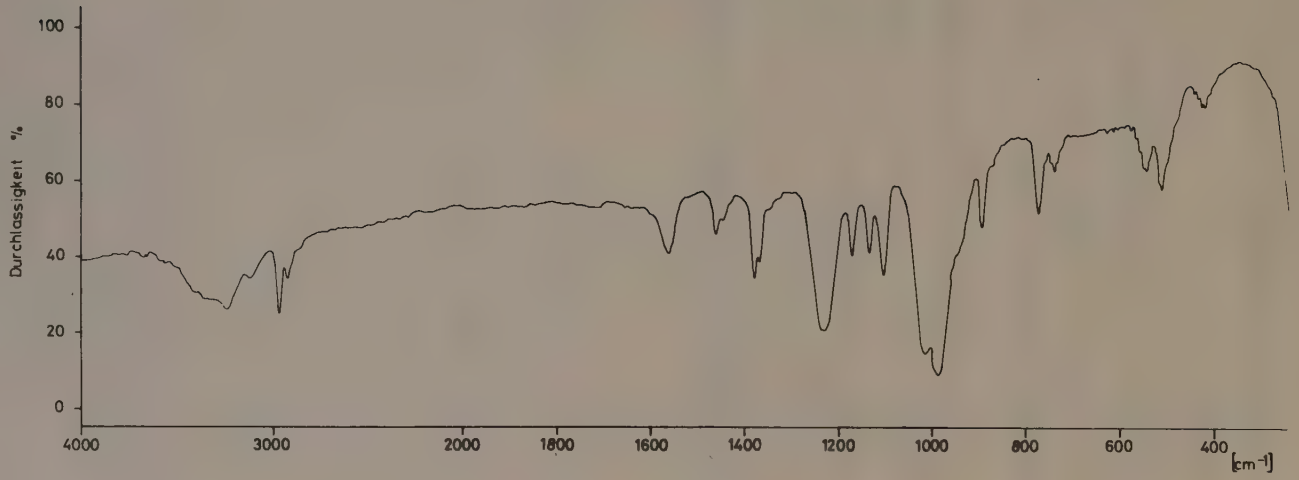


Abb. 21 IR-Spektrum des Phosphorsäure-di-isopropylester-amids, IX

Tabelle 7: IR-Banden des Phosphorsäure-di-isopropyl-ester-amids [cm^{-1}]

3370 (sh), 3250 (m), 2970 (m), 2920 (vw), 1563 (m), 1461 (m), 1445 (sh), 1380 (m), 1368 (sh), 1230 (s), 1171 (m), 1135 (m), 1105 (m), 1015 (sh), 990 (vs), 895 (m), 775 (m)

Das Massenspektrum des Phosphorsäure-di-isopropylester-amids zeigt neben einem nur selten zu beobachtenden Molekül-Peak M^+ = 181 (1%) eine Fragmentierung M^+-15 = 166 (2%), M^+-59 = 122 (7%), (M^+-15)-42 = 124 (38%), (M^+-15)-36 = 140 (12%) sowie zwei charakteristische Fragmente bei m/e = 98 (100%) und m/e = 80 (22%) (siehe Fragmentierungsschema Abb. 22).

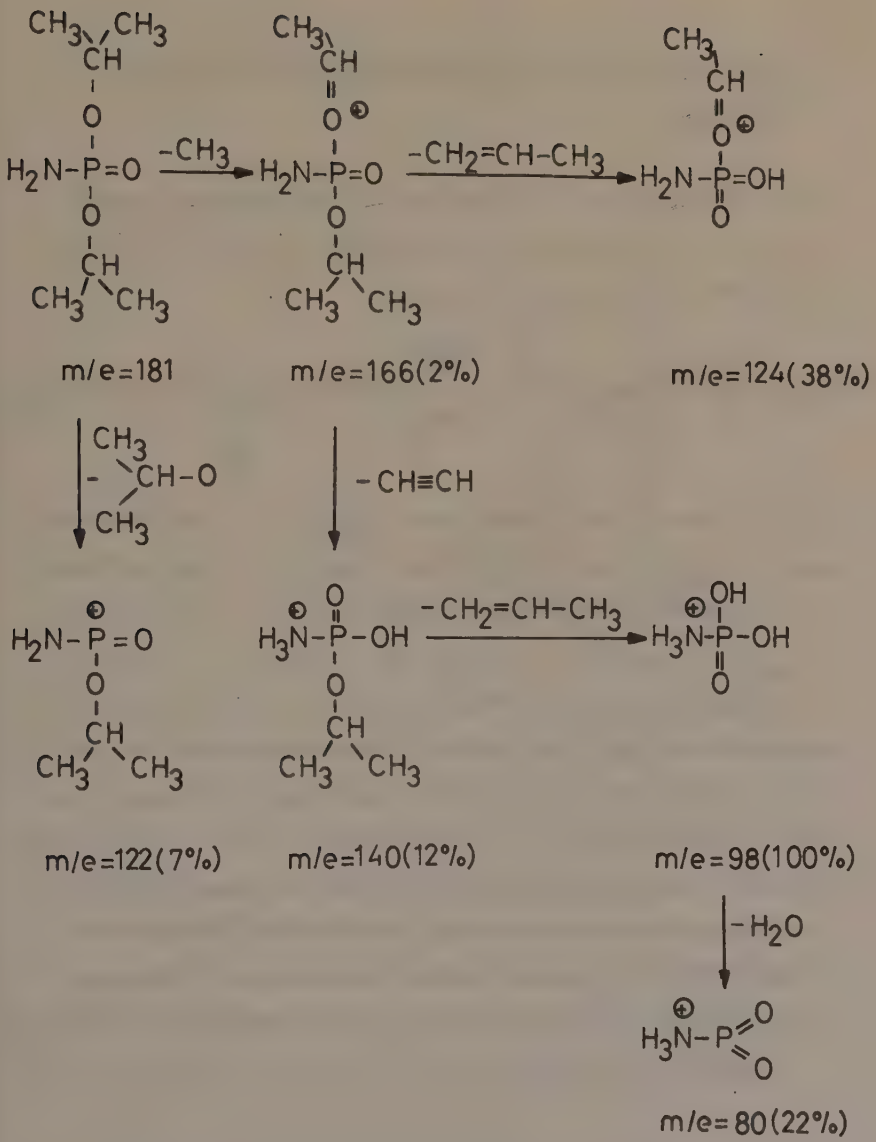


Abb. 22 Fragmentierungsschema des Phosphorsäure-di-isopropylester-amids, IX

2.5. Umsetzung von Tri-n-butylphosphit mit Trimethylsilylazid

Tri-n-butylphosphit [62] reagiert mit Trimethylsilylazid bei 120°C unter Stickstoffentwicklung zum Tris-(n-butoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin (X):

$$(n\text{-}C_4H_9O)_3P + (CH_3)_3Si\text{-}N_3 \xrightarrow[-N_2]{120°C} (n\text{-}C_4H_9O)_3P{=}N\text{-}Si(CH_3)_3$$

X

Die Verbindung X wird durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt und anschließend analytisch (siehe Anhang) und spektroskopisch identifiziert:

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Tris-(n-butoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins (Abb. 23) besitzt aufgrund der zahlreichen Kopplungsmöglichkeiten der Methylenprotonen ein sehr komplexes Aussehen. Da die einzelnen Resonanzsignale z.T. sehr schlecht aufgelöst sind, muß auf eine Zuordnung der Methylenprotonen verzichtet werden; lediglich den Methyl- und Silylprotonen ist eindeutig ein Resonanzsignal zuzuordnen: $\delta(Si\text{-}CH_3)$ = 0,0 ppm (fällt mit dem TMS-Signal zusammen)

$\delta(CH_3)$ = 1,0 ppm

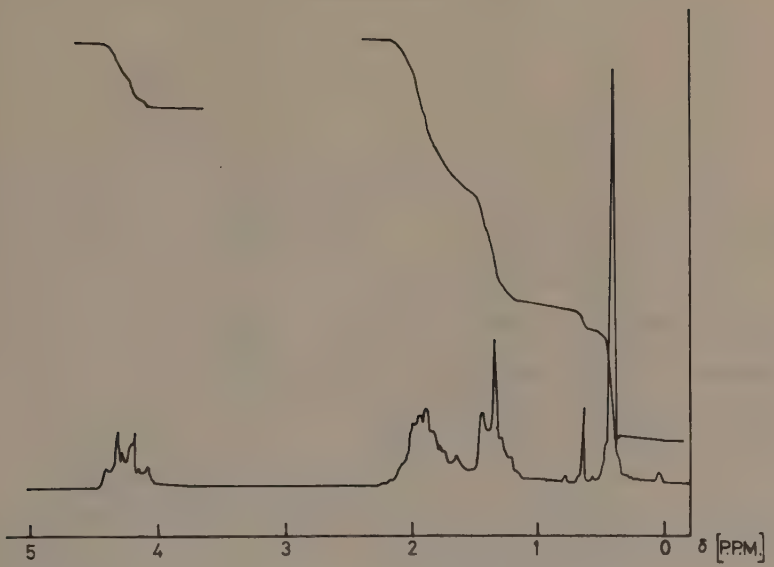


Abb. 23 ^{1}H-NMR-Spektrum des Tris-(n-butoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, X

Im ^{1}H-heterospinentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum des Tris-(n-butoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins (Abb. 24) zeigt sich ein Singulett bei δ = 8,7 ppm, das größenordnungsmäßig mit der bei den Verbindungen III, VI und VII gemessenen chemischen Verschiebung übereinstimmt.

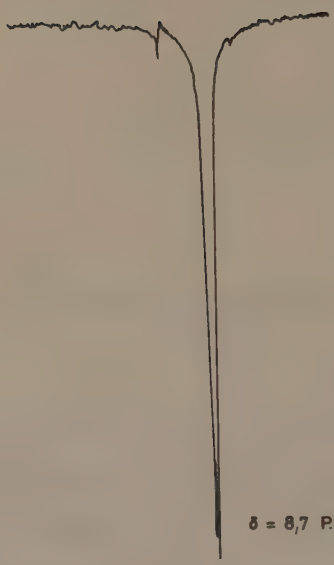


Abb. 24 ^{1}H-heterospinentkoppeltes ^{31}P-NMR-Spektrum des Tris-(n-butoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, X

Im ^{29}Si-NMR-Spektrum des Tris-(n-butoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins beobachtet man ein Dublett bei δ = -13,4 ppm mit $^{2}J_{(^{31}P-^{29}Si)}$ = 34,2 Hz.

Im IR-Spektrum (Abb. 25, Tab. 8) beobachtet man ν(P=N) = 1366 [cm^{-1}], ν(P-O-C) = 1025 [cm^{-1}] sowie δ_s($Si-CH_3$) = 1235 [cm^{-1}] und ϱ($Si-CH_3$) = 835 [cm^{-1}].

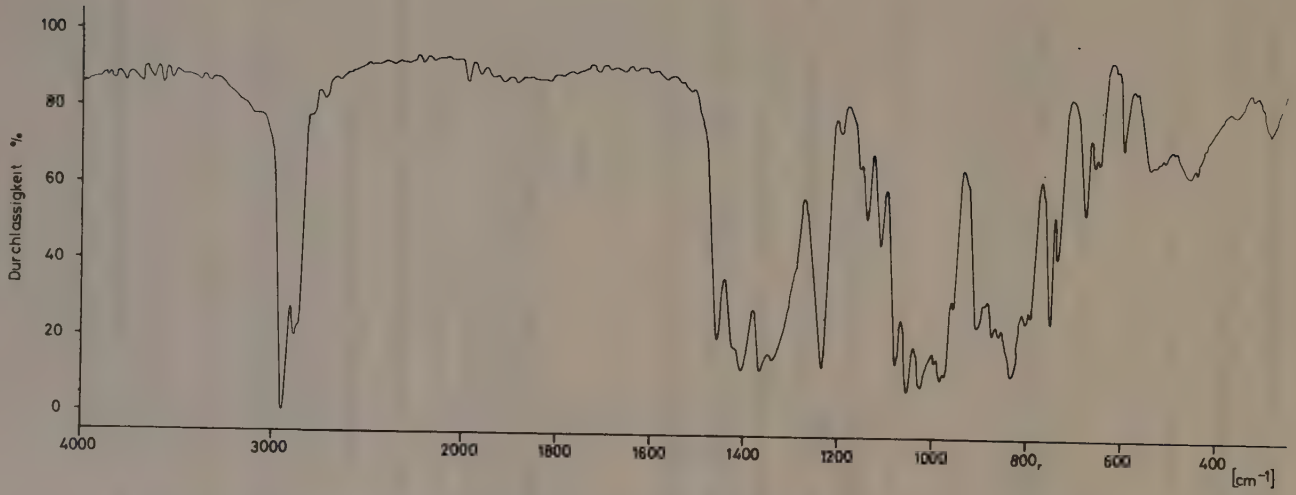


Abb. 25 IR-Spektrum des Tris-(n-butoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, X

Tabelle 8: IR-Banden des Tris-(n-butoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins [cm^{-1}]

2950 (vs), 2880 (s) 1460 (s), 1420 (sh), 1405 (s), 1366 (s), 1340 (sh), 1235 (s), 1200 (vw), 1158 (sh), 1140 (m), 1112 (m), 1080 (s) , 1055 (s), 1025 (s), 985 (s), 958 (sh), 908 (m), 835 (s), 750 (s), 737 (m), 679 (m), 660 (w), 650 (w), 600 (w).

Die massenspektrometrische Untersuchung zeigt den erwarteten Molekül-Peak M^+ = 337 (11%). Daneben werden charakteristische Fragmente höherer Massenzahlen für M^+-15 = 322 (100%), $(M^+-15)-CH_3-CH_2-CH_2-CHO$ = 250 (89%) und $(M^+-15)-2CH_3-CH_2-CH_2-CHO$ = 178 (24%) gefunden.

2.5.1. Thermolytisches Verhalten des Tris-(n-butoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins

Das Tris-(n-butoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin ist bis zu Temperaturen von 200-220°C thermisch stabil. Zwischen 240-270°C beginnt es sich jedoch langsam zu zersetzen. Es resultiert hierbei eine klebrige, hochviskose, klare Masse, die gelb gefärbt ist und sich nur in Wasser und Methanol löst.
Im IR-Spektrum zeigt die Verbindung keinerlei Absorption. Wie die Analyse mit einem Phosphor-Stickstoff-Verhältnis

von 2 : 1 zeigt, hat die Zersetzung offenbar auch zur Spaltung der Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung geführt. Auf eine Identifizierung des Produktes wurde verzichtet.

2.6. Umsetzung von Tris-(1,1,1-trifluoräthyl)phosphit mit Trimethylsilylazid

Wie die vorangegangenen Thermolyseversuche zeigen, kommt es beim Erhitzen der Phosphinimine ($t \approx 200°C$) - unabhängig von der Größe des Alkylrestes - bevorzugt zur Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung und nicht zur Spaltung einer Phosphor-Sauerstoff-Bindung, wie es Voraussetzung für die Bildung polymerer Phosphazene durch Polykondensation ist. Um den Einfluß von Substituenten mit einem negativen induktiven Effekt auf die Spaltung der Phosphor-Sauerstoff-Bindung zu untersuchen, wurde schließlich das Tris-(1,1,1-trifluoräthyl)phosphit [63] mit Trimethylsilylazid umgesetzt. Wie nicht anders zu erwarten, entsteht hierbei das Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin (XI):

$$(CF_3-CH_2-O)_3P + (CH_3)_3Si-N_3 \xrightarrow[-N_2]{120°C} \underset{\text{XI}}{(CF_3-CH_2-O)_3P=N-Si(CH_3)_3}$$

Die Verbindung XI kann durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Die analytisch und spektroskopisch für die Verbindung XI ermittelten Daten stehen in voller Uebereinstimmung mit der für Verbindung XI formulierten Struktur.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung XI zeigt ein Multiplett der Methylenprotonen bei δ = 4,3 ppm und ein Singulett der Silylprotonen bei δ = 0,1 ppm.
Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Resonanzsignale entspricht dem erwarteten Verhältnis von 2 : 3 (Abb. 26).

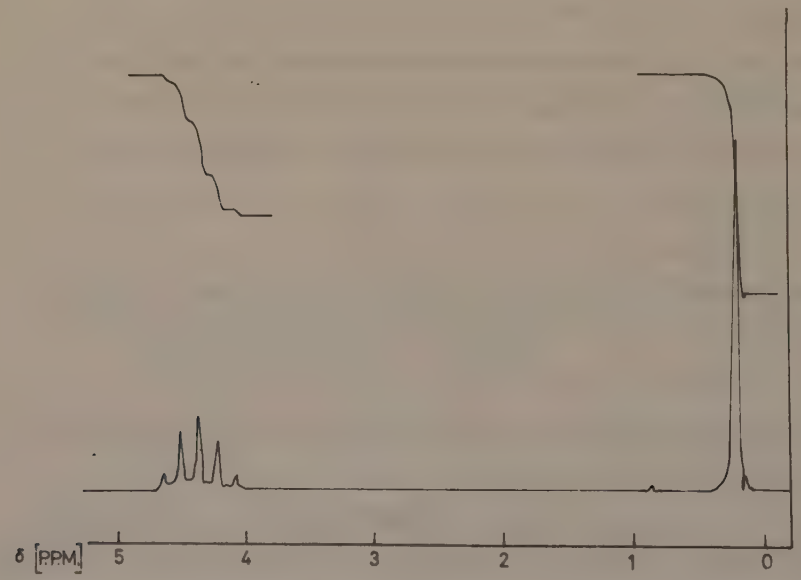


Abb. 26 ^{1}H-NMR-Spektrum des Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, XI

Das ^{1}H-heterospinentkoppelte ^{31}P-NMR-Spektrum der Verbindung XI zeigt ein scharfes Singulett bei δ = 15,3 ppm (Abb. 27), wie es größenordnungsmäßig bereits bei den synthetisierten Phosphiniminen III, VI, VII und X beobachtet worden ist.

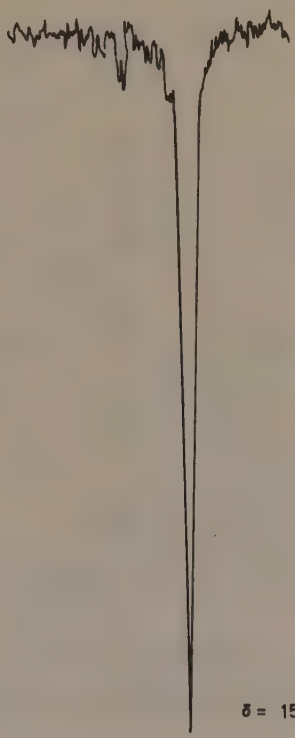


Abb 27 ^{1}H-heterospinentkoppeltes ^{31}P-NMR-Spektrum des Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, XI

Im ^{29}Si-NMR-Spektrum der Verbindung XI beobachtet man ein Dublett bei δ = -7,1 ppm mit $^{2}J_{(^{31}P-^{29}Si)}$ = 31,1 Hz.

Zur weiteren Charakterisierung des Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins wurde auch ein

^{19}F-NMR-Spektrum dieser Verbindung aufgenommen. Das Spektrum (Abb. 28) zeigt ein Singulett bei δ = 7,5 ppm (A); die Feinaufspaltung führt zu einem Triplett mit $^{3}J_{(^{19}F-^{1}H)}$ = 8 Hz (B).

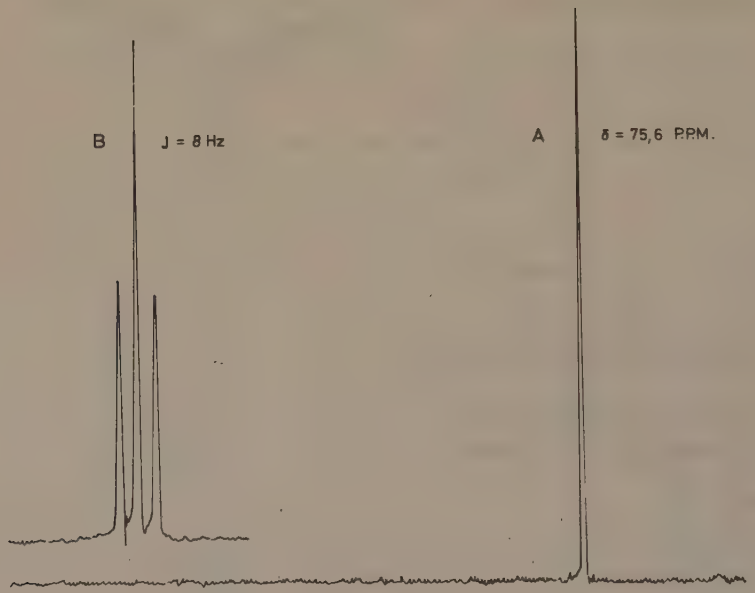


Abb. 28 ^{19}F-NMR-Spektrum des Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, XI

Im IR-Spektrum der Verbindung XI (Abb. 29, Tab. 9) beobachtet man folgende charakteristische Absorptionsbanden: ν(P=N) = 1390[+], ν(P-O-C) = 1072, δ_s(Si-CH_3) = 1239 sowie ϱ(Si-CH_3) bei 860 und 830 [cm^{-1}].

[+] Eine eindeutige Bestimmung der ν(P=N)-Bande ist aufgrund der im selben Bereich erfolgenden C-F-Absorption [42] äußerst schwierig.

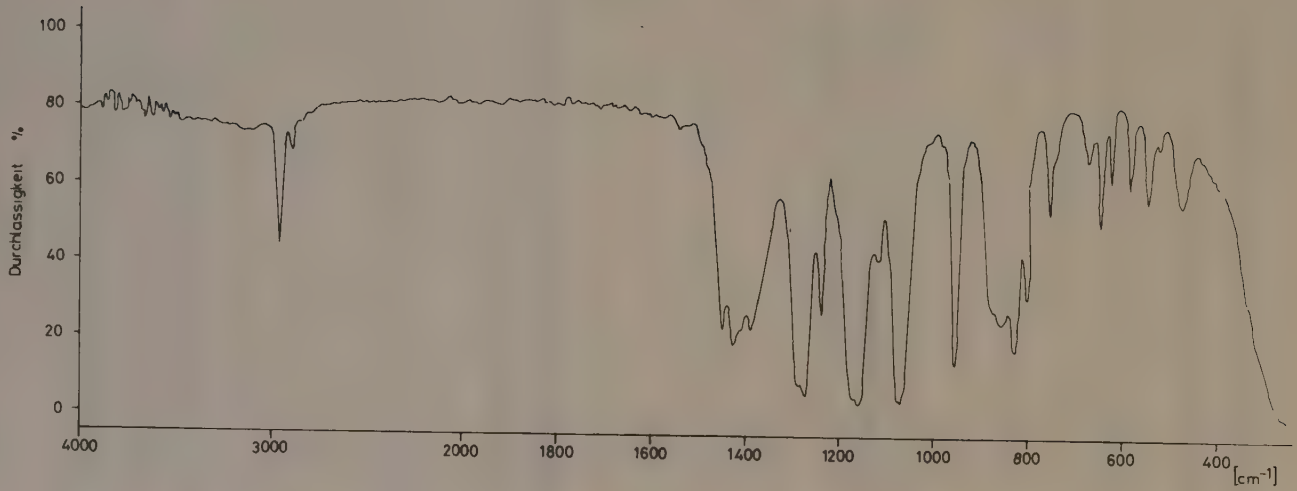


Abb. 29 IR-Spektrum des Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, XI

Tabelle 9: IR-Banden des Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins [cm^{-1}]

2960 (m), 2900 (vw), 1450 (s), 1426 (s), 1390 (s), 1285 (sh), 1272 (vs), 1239 (m), 1170 (sh), 1160 (vs), 1118 (vw), 1072 (vs), 955 (vs), 860 (sh), 830 (s), 803 (m), 758 (w), 676 (vw), 649 (m), 627 (w), 588 (w), 548 (w).

Die massenspektrometrische Untersuchung des Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins zeigt neben dem erwarteten Molekül-Peak M^+ = 415 (0,3%) eine Fragmentierung M^+-15 = 400 (100%) (Verlust einer Methylgruppe), M^+-F = 396 (15%) und $(M^+-15)-(CH_3)_2SiF_2$ = 304 (84%).

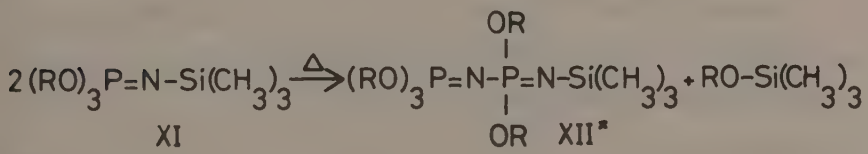
2.6.1. Allgemeine Eigenschaften der unter 2.2. - 2.6. dargestellten N-silylierten Phosphinimine

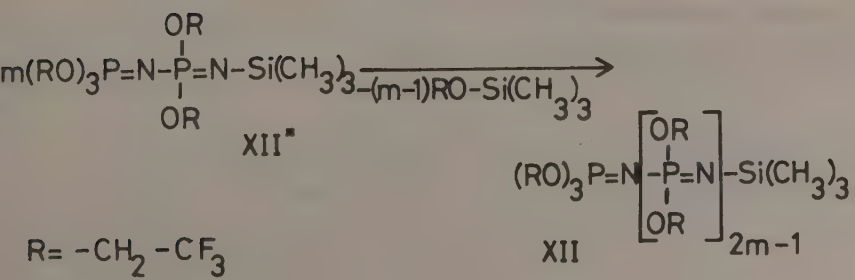
Die Verbindungen III, VI, VII, X und XI sind klare farblose Flüssigkeiten, die bei 0°C mehrere Wochen unzersetzt aufbewahrt werden können. Im Gegensatz zu den N-silylierten Alkyl- und Phenylphosphiniminen [64] sind die N-silylierten Alkoxyphosphinimine relativ beständig gegenüber Luftfeuchtigkeit (24-stündiges Stehen an der Luft erbrachten IR-spektroskopisch keinerlei Veränderungen). Alkoholyseversuche an VII und XI (um Umesterungen zu vermeiden, wurde der

den Verbindungen VII und XI zugrunde liegende Alkohol verwendet) führten selbst unter energischen Bedingungen (mehrstündiges säurekatalysiertes Kochen am Rückfluß) zu keiner Spaltung der Si-N-Bindung (^{1}H-NMR- und IR-spektroskopisch überprüft).

2.6.2. Thermolyse des Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins; Bildung linearpolymerer Phosphazene

Das Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin, XI läßt sich thermisch unter Abspaltung von Trifluoräthoxy-trimethylsilan (massenspektrometrisch nachgewiesen) zu Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazenen], XII mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad umsetzen. Die Bildung könnte man sich folgendermaßen vorstellen:





Erste Zwischenstufe dieser Polykondensation dürfte das Diphosphazen XII^{+} sein, aus dem durch fortgesetzte Reaktion mit dem Monophosphazen XI bzw. durch Reaktion mit weiteren Diphosphazen-Molekülen in einer "Kopf-Schwanz-Reaktion" schließlich Polyphosphazene entstehen. Außer der Bildung linearpolymerer Produkte wäre prinzipiell durch intramolekulare Trifluoräthoxy-trimethylsilan-Abspaltung auch die Entstehung cyclischer Produkte denkbar. Aufgrund der Trifunktionalität des endständigen Phosphoratoms bzw. der Bifunktionalität der Phosphoratome innerhalb der Kette sollte auch die Bildung verzweigter und vernetzter Polymerer möglich sein.

Bei den hier beschriebenen Polyphosphazenen handelt es sich jedoch - ob in Substanz oder im Lösungsmittel (Chlorbenzol, p-Xylol, trimeres Phosphornitridfluorid) polykondensiert - ausschließlich um linearpolymere Produkte. Eine stärkere Verzweigung oder Vernetzung der Polymeren kann aufgrund der Löslichkeitseigenschaften sowie des ^{31}P-NMR-Spektrums ausgeschlossen werden.
Das Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazen], XII ($M \approx 10000$) ist löslich in Aceton, Isobutyl-methylketon, Tetrahydrofuran und Essigsäureäthylester. Von Wasser wird die Verbindung XII weder gelöst noch benetzt.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett (^{1}H-heterospinentkoppelt) bei δ = 9,0 ppm (Abb. 30). Ein

Endgruppensignal ist infolge mangelnder Konzentration der Endgruppen erwartungsgemäß nicht zu beobachten.

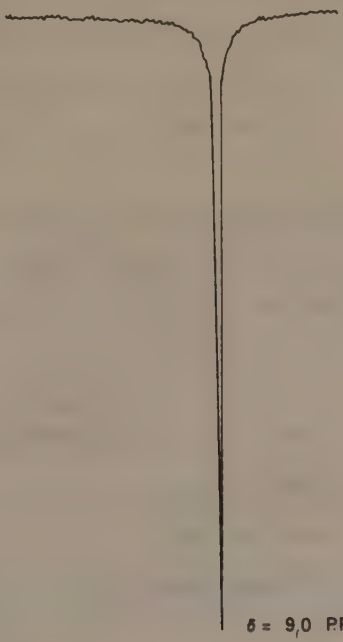


Abb. 30 ^{1}H-heterospinentkoppeltes ^{31}P-NMR-Spektrum des Poly-[bis(trifluoräthoxy)phosphazens], XII

Da in einem cyclischen vollständig substituierten Phosphazen alle Phosphoratome chemisch äquivalent sind, ist aufgrund des ^{31}P-NMR-Spektrums die Bildung eines solchen Produktes nicht völlig auszuschließen; Ringe dieser Größenordnung (n = 40) sind jedoch bis heute in der Phosphazen-Chemie nicht bekannt, so daß einer linearen Struktur die größere Wahrscheinlichkeit zukommt. Darüber hinaus stimmt die Größe der gemessenen chemischen Verschiebung (δ_p = 9,0 ppm) gut mit der von Allcock et al. [65,66] an

Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazen] - das die Autoren durch Umsetzung von linearem Phosphornitridchlorid mit Natriumtrifluoräthylat erhielten (M ≈ 90000) - gemessenen chemischen Verschiebung (δ_p = 7,5 ppm) überein.

Das ^{19}F-NMR-Spektrum des Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazens] zeigt für O-CH_2-CF_3 in Aceton ein Triplett bei δ = 74,5 ppm mit $^3J_{(^1H-^{19}F)}$ = 8 Hz (Abb. 31).

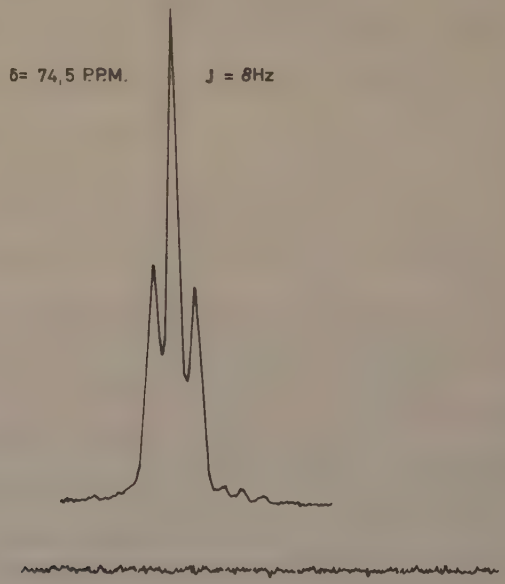


Abb. 31 ^{19}F-NMR-Spektrum des Poly-[bis(trifluoräthoxy)phosphazens], XII

Im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachtet man für O-CH_2-CF_3 in d-Aceton ein schlecht aufgelöstes Quadruplett bei δ = 4,55 ppm (Abb. 32). Ein Resonanzsignal der endständigen Silylprotonen ist aufgrund ihrer geringen Konzentration nicht zu beobachten.

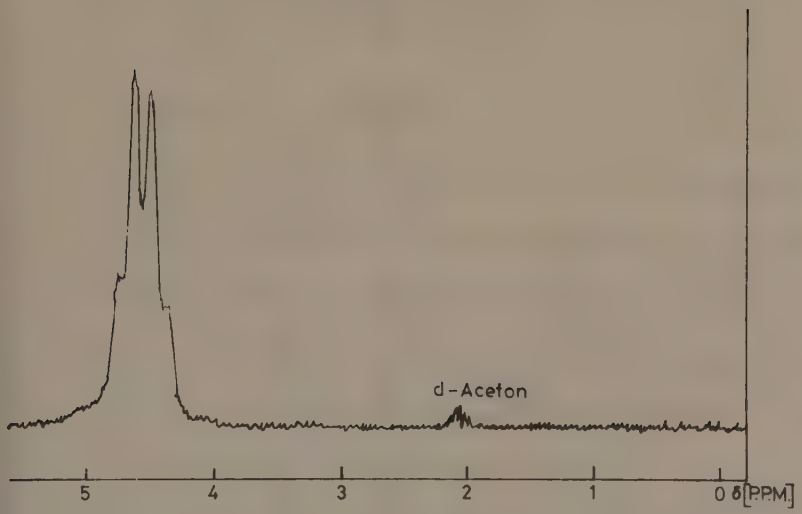


Abb. 32 ^{1}H-NMR-Spektrum des Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazens], XII

Im IR-Spektrum des Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazens] (Abb. 33, Tab. 10) beobachtet man die charakteristische ν(P=N)-Absorptionsbande bei 1285 [cm^{-1}].

Tabelle 10: IR-Banden des Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazens] [cm^{-1}]

2970 (vw), 1450 (w), 1415 (m), 1285 (vs), 1165 (vs), 1075 (vs), 970 (s), 880 (m), 840 (m), 660 (m), 570 (m), 520 (m).

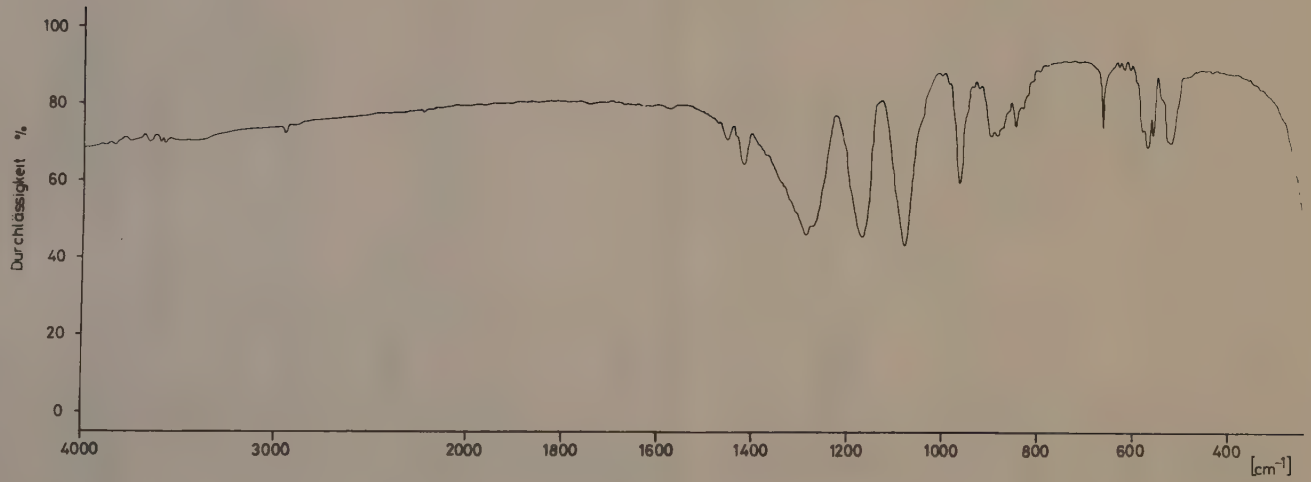


Abb. 33 IR-Spektrum des Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazens], XII

2.6.3. Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Molekulargewichte der erhaltenen Polykondensate

Die Bildung des Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazens] durch Thermolyse des Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins wurde im Temperaturbereich von 60-300°C untersucht. Die Thermolyseversuche fanden sowohl im geschlossenen (Autoklaven, zugeschmolzene Ampulle) als auch im offenen System statt. Im geschlossenen System wurde stets in Substanz polykondensiert, während im offenen System (unter Argonatmosphäre) sowohl in Substanz als auch im Lösungsmittel polykondensiert wurde.

Reaktionstemperatur [°C]	Druck [kp/cm^2]	Reaktionszeit [h]	Molekulargewicht	Schmelzbereich [°C]	Ausbeute [%]
60	160	96	4450$^{+)}$	160	10,3
140	180	48	8670$^{+)}$	210-215	70,6
200	160	48	9250$^{+)}$	203-210	81,8
200	< 20	48	10000$^{++)}$	135-170	73,0
300	175	4	10860$^{+)}$	206-208	78,7

Tabelle 11: Eigenschaften der bei Reaktion in Substanz erhaltenen Polymeren (geschlossenes System)

$^{+)}$ osmometrisch bestimmt

$^{++)}$ osmometrisch und mit der Ultrazentrifuge bestimmt

Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Molekulargewicht +)	Schmelzbereich [°C]	Ausbeute [%]
60	20	5600	157-170	64,3
120	48	9600	171-190	43,7

Tabelle 12: Eigenschaften der bei Reaktion in Substanz erhaltenen Polymeren (offenes System)

Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Lösungsmittel	Molekulargewicht +)	Schmelzbereich [°C]	Ausbeute [%]
60	48	$[PNF_2]_3$	4070 6000	119 164	80,0
140	120	Chlorbenzol	3800 6100	83-98 115-157	12,6
140	92	p-Xylol	8300	174-178	46,2

Tabelle 13: Eigenschaften der bei Reaktion in Lösung erhaltenen Polymeren (offenes System)

+) osmometrisch bestimmt

Ein Vergleich der in den Tabellen 11, 12 und 13 aufgeführten Daten zeigt den Einfluß der Reaktionstemperatur und des Lösungsmittels auf die Größe des erreichten Molekulargewichts, die Reaktionszeit und die Ausbeute. Grundsätzlich läßt sich hierbei folgendes feststellen:

1.) Die Polykondensation verläuft sowohl bei 60 als auch bei 300°C zu linearpolymeren Phosphazenen, wobei die bei 60°C erhaltenen Polymeren nie mittlere Molekulargewichte über 6000 erreichen. Oberhalb einer bestimmten Temperatur (≈120°C) ist der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Größe des mittleren Molekulargewichts nur noch gering.

2.) Die Steigerung der Reaktionstemperatur im geschlossenen System führt bei Reaktion in Substanz zu einer deutlichen Verkürzung der Reaktionszeit und zu einer Erhöhung der Ausbeute.

3.) Der Druck hat keinen Einfluß auf die Höhe des erreichten Molekulargewichts.

4.) Bei konstanter Reaktionstemperatur wird beim Uebergang vom geschlossenen ins offene System eine Erhöhung der Molausbeute und eine Verkürzung der Reaktionszeit beobachtet; ein wesentlicher Einfluß auf die Größe des Molekulargewichts kann nicht beobachtet werden.

5.) Auch im offenen System führt die Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einer Vergrößerung des Molekulargewichts.

6.) Bei Reaktion in Lösung wird in einem unpolaren Lösungsmittel (p-Xylol) ein größeres Molekulargewicht erreicht als bei Reaktion in einem polaren Lösungsmittel (Chlorbenzol, $[PNF_2]_3$).

7.) Die Ausbeute im unpolaren Lösungsmittel ist deutlich größer als im polaren Lösungsmittel; Ausnahme: $[PNF_2]_3$.

8.) In $[PNF_2]_3$ als Lösungsmittel lassen sich Polykondensate mittleren Molekulargewichts (4000-6000) in hohen Ausbeuten darstellen.

9.) Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Ausbeute (Ausbeute ≈ Umsatz) und Größe des erreichten Molekulargewichts ist nicht zu beobachten.

2.6.4. Allgemeine Betrachtung der Polyphosphazen-Bildung

Bildungsreaktionen von Makromolekülen lassen sich wie andere chemische Reaktionen durch die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ beschreiben. Nimmt man an, daß die Kondensation von Monophosphazenen zu Polyphosphazenen mit einer Entropieabnahme ($\Delta S < 0$) verbunden ist, so kann man eine Polymerenbildung nur bei genügend großer exothermer Wärmetönung erwarten ($-\Delta H > -T\Delta S$). Ersetzt man die Reaktionsenthalpie näherungsweise durch die Differenz der Bindungsenergien der End- und Ausgangsstoffe, so sieht

man, daß die Kondensation zu Polyphosphazenen im wesentlichen auf den Gewinn an Bindungsenergie [kcal/mol] beim Uebergang von einer P-O- (119,6) in eine Si-O-Bindung (184,0) zurückzuführen ist. Zu diesem im wesentlichen die Reaktion bestimmenden Energiebetrag kommt noch ein Energiegewinn aus der Knüpfung der neuen Phosphor-Stickstoff-Bindung hinzu (siehe Tab. 14)

Tabelle 14: [67]

Bindung	Bindungsenergie [kcal/mol]
O-P	119,6
O-Si	184
N-P	148
N-Si	105

Wie die Thermolyseversuche an den Phosphiniminen III, VI, VII und X zeigen, sind diese Phosphinimine nicht in der Lage, unter Abspaltung von Trimethylalkoxysilanen Polyphosphazene zu bilden. Die Vermutung liegt nahe, daß dieses Verhalten auf sterischen bzw. elektronischen Effekten der Alkoxygruppen zurückzuführen ist.
Vergleicht man den Raumbedarf einer Butoxy- bzw. Isopropoxy-Gruppe mit dem Raumbedarf der Trifluoräthoxy-Gruppe, so ist eine sterische Hinderung der raumerfüllenden Butoxy- und Isopropoxy-Gruppen bei der Knüpfung einer neuen Phos-

phor-Stickstoff-Bindung nicht auszuschließen. Da jedoch bei der Methoxygruppe eine sterische Hinderung nicht zu erwarten ist, müssen auch noch andere Faktoren für das fehlende Polykondensationsvermögen der obigen Phosphinimine maßgebend sein.

Da eine thermolytische Spaltung der P-O-Bindung unter P-N-Verknüpfung und $(CH_3)_3$Si-OR-Bildung nur beim Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin zu beobachten ist, liegt es nahe, die Aktivierung der P-O-Bindung auf den starken Elektronensog (-I-Effekt) der Fluoratome zurückzuführen. Einen ähnlichen Elektronensog besitzt der Phenylrest im Triphenylphosphit. Umsetzungen von Triphenylphosphit mit Trimethylsilylazid führen auch tatsächlich bereits bei 90-120°C unter Abspaltung von Trimethylphenoxysilan zur polymeren P-N-Verknüpfung [68)+)].

2.7. Umsetzung von Trisdiäthylaminophosphin mit Trimethylsilylazid

N-silylierte Phosphinimine vom Typ $(R_2N)_3P{=}N{-}Si(CH_3)_3$ (R = Alkyl) sind bisher nur in Form des Tris-(dimethylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins bekannt [44,69)].

Obwohl Phosphinimine dieses Typs aus thermodynamischen Gründen nicht zur Polykondensation befähigt sind (siehe

---

+) Ueber die Struktur des Reaktionsproduktes kann noch

Tab. 14), ist die Synthese derartiger Phosphinimine von großem Interesse, da sie als Ausgangsstoffe für die Darstellung von Phosphazenylphosphazenen dienen können [70]. Phosphazenylphosphazene vom Typ $N_3P_3X_n(N=P(NR_2)_3)_{6-n}$ (X = F, Cl; R = Alkyl) sind wiederum von außerordentlichem Interesse für Basizitätsmessungen [71-76].

Trisdiäthylaminophosphin [77] reagiert bereits bei 50°C unter Stickstoffentwicklung zum Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin (XIII):

$$P(N(C_2H_5)_2)_3 + (CH_3)_3Si\text{-}N_3 \xrightarrow[-N_2]{50°C} ((C_2H_5)_2N)_3P{=}N\text{-}Si(CH_3)_3$$

XIII

Das Produkt XIII kann durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.
Die gewonnenen analytischen (siehe Anhang) und spektroskopischen Daten stimmen mit der für Verbindung XIII formulierten Struktur überein:

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett der Methylenprotonen bei δ = 3,0 ppm und ein Triplett der N-Methylprotonen bei δ = 1,2 ppm. Das Resonanzsignal der Silylprotonen fällt mit dem TMS-Signal zusammen. Das Intensitätsverhältnis der Resonanzsignale stimmt mit dem für Verbindung XIII erwarteten Verhältnis gut überein (Abb. 34).

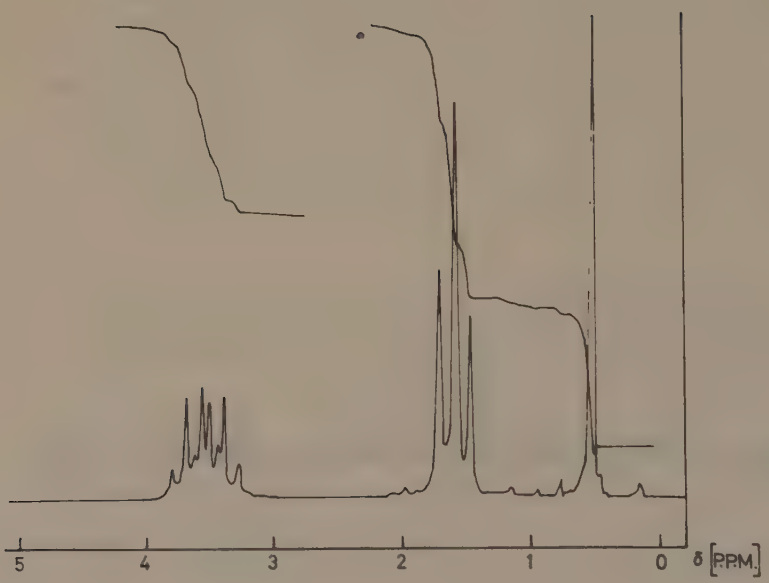


Abb. 34 ^{1}H-NMR-Spektrum des Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, XIII

Im ^{1}H-heterospinentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum des Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins beobachtet man ein Singulett bei δ = -5,5 ppm. Das Resonanzsignal ist gegenüber den Tris-(alkoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphiniminen deutlich nach tieferem Feld verschoben. Aehnliche Beobachtungen kann man auch beim Vergleich der ^{31}P-chemischen Verschiebungen von Tris-(methoxy)-N-

(methyl)phosphinimin und Tris-(dimethylamino)-N-(methyl)-phosphinimin anstellen [40].

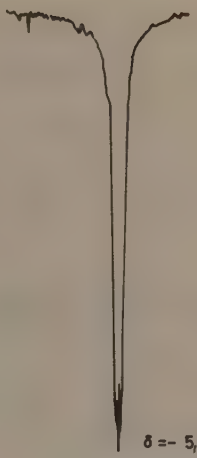


Abb. 35 ^{1}H-heterospinentkoppeltes ^{31}P-NMR-Spektrum des Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins, XIII

Im ^{29}Si-NMR-Spektrum der Verbindung XIII beobachtet man ein Dublett bei δ = -21,5 ppm mit $^{2}J_{(^{31}P-^{29}Si)}$ = 41,5 Hz.

Im IR-Spektrum des Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins beobachtet man die charakteristische P=N-Absorption als Teil einer Mehrfachbande bei 1370 [cm^{-1}] sowie die symmetrische Deformationsschwingung $\delta_s(Si-CH_3)$ bei 1232 [cm^{-1}] und die asymmetrische CH_3-Pendelschwingung $\varrho(Si-CH_3)$ bei 858 und 822 [cm^{-1}] (Tab. 15, Abb. 36).

Tabelle 15: IR-Banden des Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins [cm^{-1}]

2970 (vs), 2950 (sh), 2870 (s), 1455 (m), 1370 (vs), 1350 (vs), 1322 (vs), 1290 (s), 1232 (s), 1197 (vs), 1182 (vs), 1158 (m), 1098 (w), 1050 (m), 1014 (vs), 930 (vs), 858 (vs), 822 (vs), 788 (m), 773 (sh), 742 (m), 697 (s), 686 (sh), 666 (w), 618 (m).

Die massenspektrometrische Untersuchung [m/e (rel. Intensität)] zeigt den Molekül-Peak M^+ = 334 (12%) und M^+-15 = 319 (2%). Ferner werden charakteristische Fragmente höherer Massenzahlen bei $M^+-C_2H_5$ = 305 (8%) und $M^+-CH_3-CH=N-CH_2-CH_3$ = 263 (15%) beobachtet.

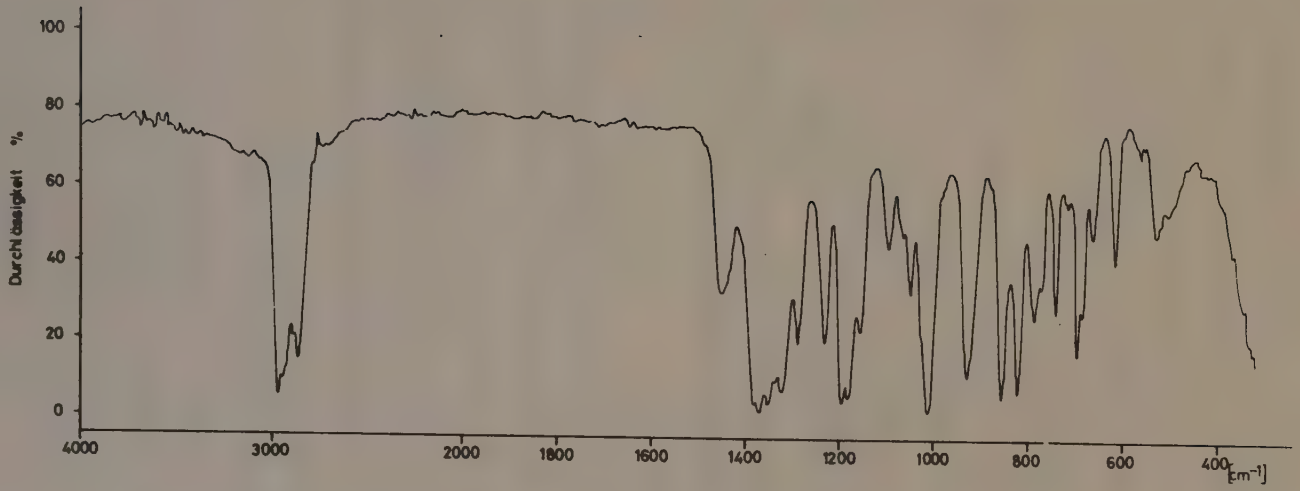


Abb. 36 IR-Spektrum des Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, XIII

Das Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin, XIII ist eine klare farblose Flüssigkeit, die sich nach einigen Tagen leicht gelblich verfärbt. Bei der Umsetzung von XIII mit Methanol kommt es in der Siedehitze zur Spaltung der Si-N-Bindung, wie ^{1}H-NMR- und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann.
Si-N-Spaltungen N-silylierter Phosphinimine mit Alkoholen sind in der Literatur zahlreich beschrieben [24,64,69,78] und führen stets zum N-unsubstituierten Phosphinimin, in diesem Falle also zum Tris-(diäthylamino)phosphinimin XIV. Eine Spaltung der Phosphor-Stickstoff-Einfachbindungen, wie sie von einigen Autoren bei der Umsetzung von Trisdialkylaminophosphinen mit Alkoholen beobachtet wurde [23,79,80], tritt dagegen nicht ein.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Tris-(diäthylamino)phosphinimins, XIV (Abb. 37) zeigt ein Multiplett der Methylenprotonen bei δ = 1,2 ppm. Ein Vergleich mit Abb. 34 zeigt, daß Silylprotonen nur noch als Verunreinigung in Spuren vorhanden sind, also eine weitgehende Spaltung der Si-N-Bindung stattgefunden hat. Ein Nachweis der NH-Protonen war NMR-spektroskopisch nicht möglich.

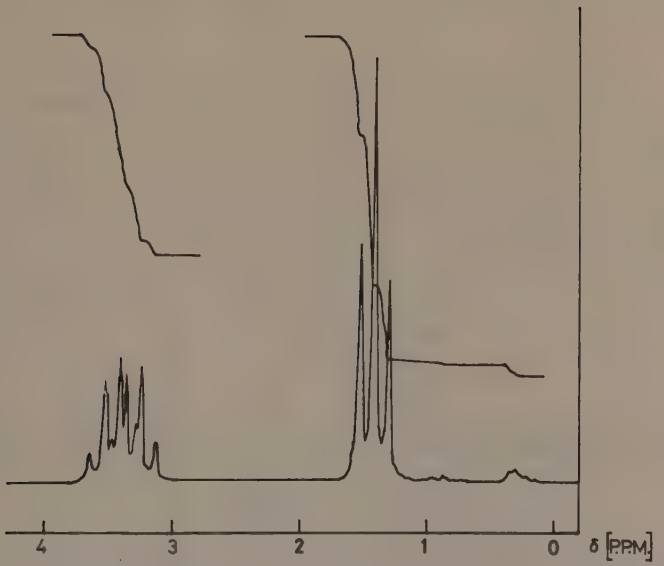


Abb. 37 ^{1}H-NMR-Spektrum des Tris-(diäthylamino)phosphinimins, XIV

Im IR-Spektrum (Abb. 38, Tab. 16) beobachtet man die charakteristische P=N-Absorption bei 1372 [cm^{-1}] sowie eine breite NH-Absorptionsbande zwischen 3390 und 3150 [cm^{-1}]. Wie erwartet, beobachtet man zwischen 1230 und 1240 [cm^{-1}] keine symmetrische Deformationsschwingung δ_s(Si-CH_3) und zwischen 820 und 880 [cm^{-1}] auch keine asymmetrische CH_3-Pendelschwingung ϱ(Si-CH_3).

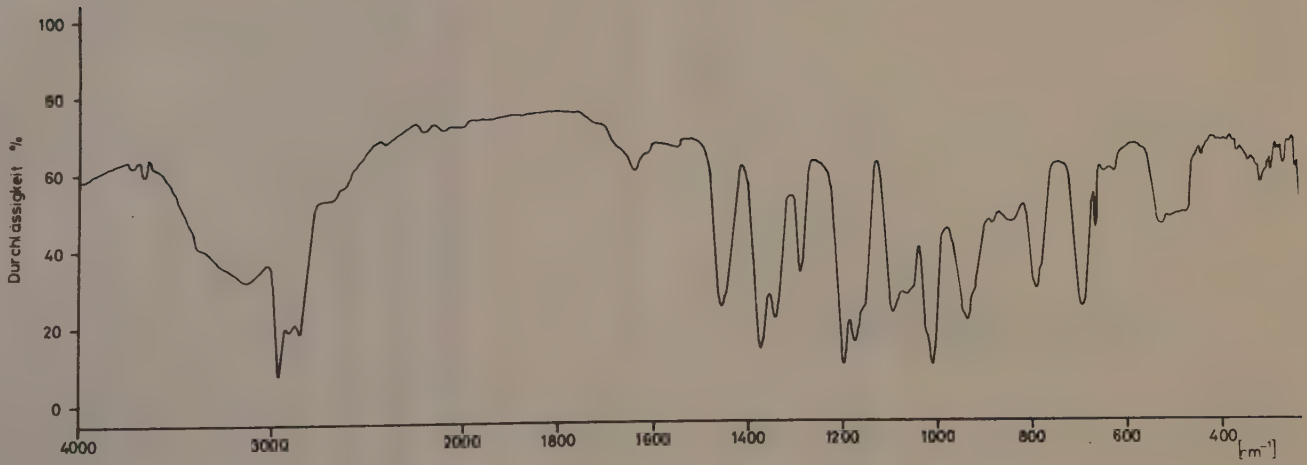


Abb. 38 IR-Spektrum des Tris-(diäthylamino)phosphinimins, XIV

Tabelle 16: IR-Banden des Tris-(diäthylamino)phosphinimins [cm^{-1}]

3390 (sh), 3280 (sh), 3150 (m, b), 2960 (s), 2910 (sh), 2850 (sh), 1640 (w), 1457 (s), 1372 (vs), 1342 (s), 1288 (m), 1198 (vs), 1173 (s), 1155 (sh), 1093 (s), 1055 (sh), 1010 (s), 935 (m), 790 (m), 692 (s), 665 (w), 525 (b), 470 (sh).

2.7.1. Spektroskopischer Nachweis eines Diphosphazens

Da die Reaktion zwischen Trisdiäthylaminophosphin und Trimethylsilylazid zum Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin mit verhältnismäßig geringer Ausbeute verlief, wurde der Destillationsrückstand näher untersucht:

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt zwei komplizierte Multipletts bei $\delta \approx 3$ ppm und $\delta = 1{,}1$ ppm, die Methylen- bzw. Methylprotonen zuzuschreiben sind. In der Nähe des TMS-Signals beobachtet man Resonanzsignale, die vermutlich auf chemisch nicht äquivalente Silylprotonen zurückzuführen sind.

Das Infrarot-Spektrum gleicht im wesentlichen dem des

Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins.
Neben den charakteristischen ($Si-CH_3$)-Absorptionsbanden bei 820 und 860 [cm^{-1}] wird eine breite, sehr komplexe Bande zwischen 1280 und 1370 [cm^{-1}] beobachtet, die der P=N-Schwingung zuzuordnen ist.
Eine mittelstarke Bande bei 2100 [cm^{-1}] zeigt, daß die Verbindung noch mit Trimethylsilylazid verunreinigt ist, wodurch gleichzeitig auch das zusätzliche Resonanzsignal im ^1H-NMR-Spektrum erklärt werden kann.

Tabelle 17: IR-Banden der Verbindung XV [cm^{-1}]

2960 (s), 2920 (sh), 2860 (s), 2100 (m), 2000 (vw), 1455 (m), 1370 (s), 1345 (b), 1320 (sh), 1280 (b), 1260 (sh), 1245 (sh), 1230 (sh), 1195 (vs), 1170 (vs), 1095 (vw), 1050 (vw), 1015 (vs), 937 (m), 920 (sh), 860 (w), 820 (w), 785 (w), 740 (vw), 700 (m).

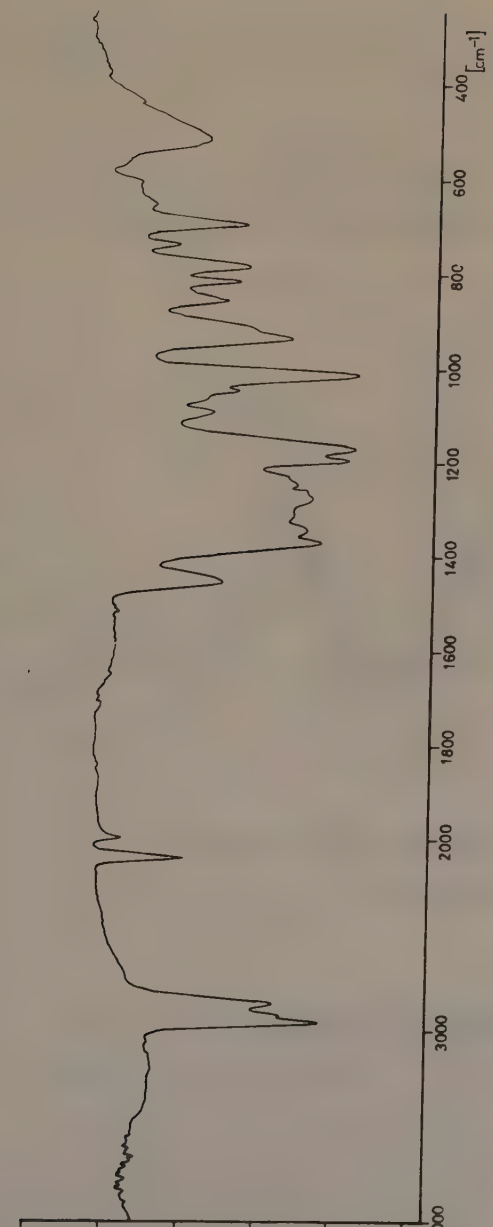


Abb. 39 IR-Spektrum der Verbindung XV, (Diphosphazen)

Das ^{31}P-NMR-Spektrum (Abb. 40) zeigt zwei komplizierte Multipletts bei δ = -9,9 ppm und δ = 8,7 ppm, wie sie größenordnungsmäßig auch von Schmutzler et al. für ein Diphosphazen bei der Umsetzung von Trisdimethylaminophosphin mit Trimethylsilylazid gefunden wurden [44].

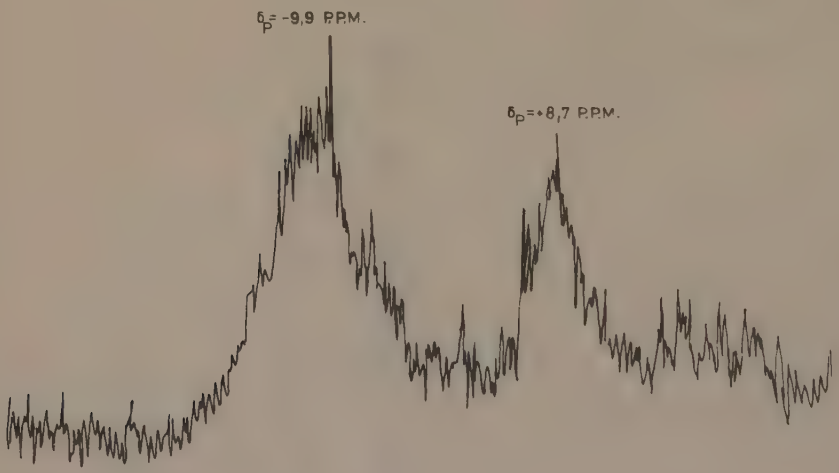
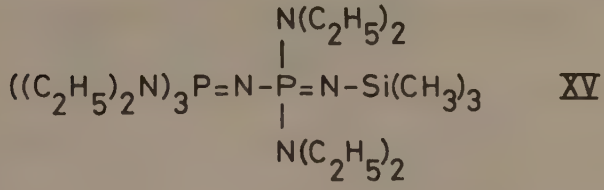


Abb. 40 ^{31}P-NMR-Spektrum der Verbindung XV (Diphosphazen)

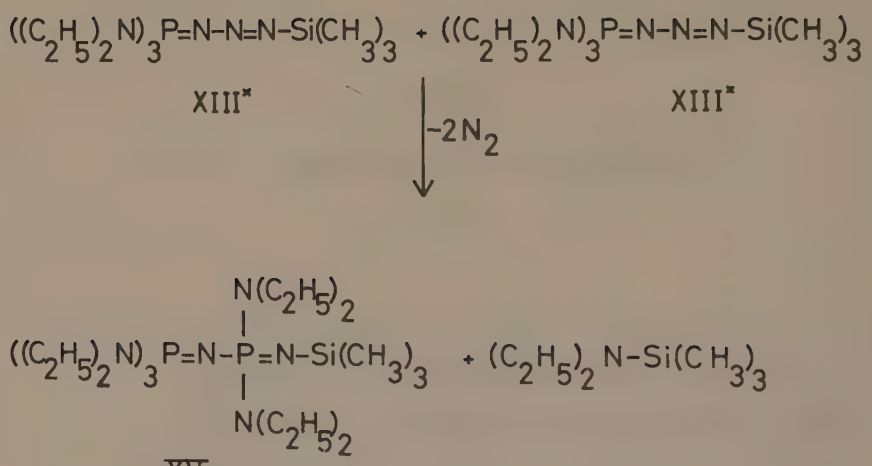
Die massenspektrometrische Untersuchung ergibt einen Molekül-Peak M^+ = 523 (24%). Daneben werden Fragmente folgender Massenzahlen beobachtet: M^+-15 = 508 (1%), M^+-29 = 494 (18%), M^+-72 = 451 (93%) und $(M^+-72)-CH_3-CH=N-CH_2-CH_3$ = 380 (100%).

Aufgrund der spektroskopischen Daten sollte der Verbindung XV die Struktur eines Diphosphazens zukommen:



$$((C_2H_5)_2N)_3P{=}N{-}P(N(C_2H_5)_2)_2{=}N{-}Si(CH_3)_3 \qquad \text{XV}$$

Da die Bildung einer solchen Verbindung durch Kondensation von Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin aus thermodynamischen Gründen nicht möglich ist (siehe Tabelle 14), muß für die Bildung eines solchen Diphosphazens ein von der Polyphosphazenbildung (S. 59) abweichender Reaktionsmechanismus angenommen werden. Grundsätzlich möglich wäre eine Kondensation aus einem Staudinger-Addukt $XIII^+$, wobei die Reaktionsenthalpie von der Bildungsenthalpie des frei werdenden Stickstoffs bestimmt wird.
Ein derartiger Bildungsmechanismus erklärt auch gleichzeitig, warum die Reaktion nicht über die Stufe eines Diphosphazens hinausgehen kann.


((C2H5)2N)3P=N-N=N-Si(CH3)3
XIII*
((C2H5)2N)3P=N-N=N-Si(CH3)3
XIII*
-2N2
N(C2H5)2
((C2H5)2N)3P=N-P=N-Si(CH3)3
N(C2H5)2
(C2H5)2N-Si(CH3)3
XV

3. Anhang (experimenteller Teil)

3.0.1. Darstellung der Triphosphite und des Trisdiäthylaminophosphins

Die Darstellung der Triphosphite erfolgt durch Umsetzung von 0,4 Mol PCl_3 mit 1,2 - 1,4 Mol des jeweiligen Alkohols in 400 ml abs. Petroläther (Kp $\leq$ 40°C) bei -50 bis -70°C. Zum Binden der während der Reaktion entstehenden HCl wird in Gegenwart von Diäthylanilin gearbeitet. Nach Beendigung der Reaktion (Ende der Alkoholzugabe) wird langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und das Reaktionsprodukt mit dem Lösungsmittel durch Saugfiltration (G 3 - Umkehrfritte) vom ausgefallenen Hydrochlorid abgetrennt. Der Hydrochloridniederschlag wird drei- bis viermal mit je 300 ml abs. Petroläther (Kp $\leq$ 40°C) gewaschen. Von den vereinigten Filtraten wird der Petroläther abdestilliert und das Reaktionsprodukt anschließend über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne im Hochvakuum destilliert.

Bei der Darstellung des Trisdiäthylaminophosphins wird ähnlich, wie oben angegeben, verfahren. Anstelle des Diäthylanilins als HCl-Akzeptor wird jedoch ein Ueberschuß an Diäthylamin verwendet.

Alle Arbeiten werden unter Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt. Es

hat sich hierbei als günstig erwiesen, den in Abb. 41 dargestellten Versuchsaufbau zu verwenden.

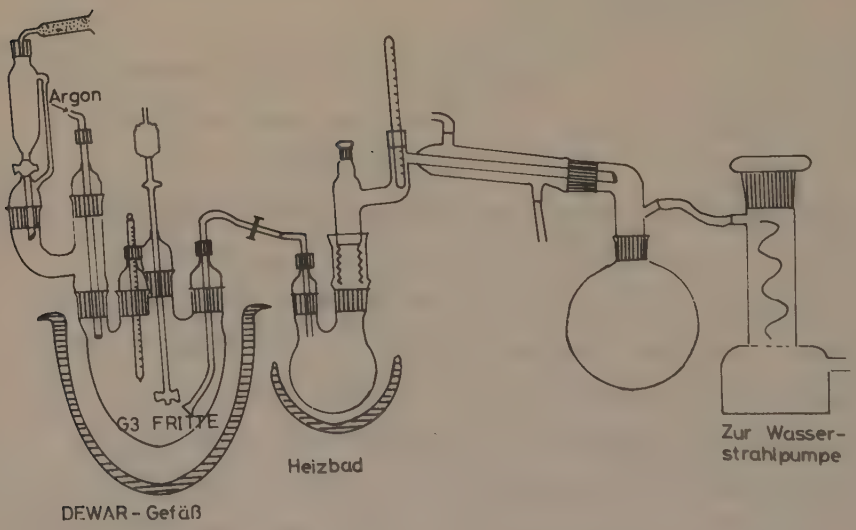


Abb. 41 Versuchsaufbau für die Darstellung der Triphosphite und des Trisdiäthylaminophosphins

3.0.2. Darstellung des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins, III

40 g (0,32 Mol) Trimethylphosphit (Fa. Merck) werden unter Argonatmosphäre und starkem Rühren bei Zimmertemperatur mit 50 g (0,43 Mol) Trimethylsilylazid versetzt und lang-

sam auf 90°C aufgeheizt. Der Beginn der Reaktion ist an einer deutlichen Stickstoffentwicklung zu erkennen. Nach vier Stunden wird die Reaktionstemperatur auf 110°C gesteigert. Nach insgesamt 24-stündiger Reaktionszeit wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, das überschüssige Trimethylsilylazid im Wasserstrahlvakuum abgezogen und das Reaktionsprodukt im Vakuum über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne destilliert.

Kp = 80 - 81°C (18 Torr)

n_D^{20} = 1,4202

Ausbeute = 26 g (38%)

M^+ = 211 (massenspektrometrisch bestimmt)

M_{Ber} = 211

Analyse	%C	%H	%N	%P
Ber.	34.10	8.60	6.63	14.66
Gef.	34.30	8.55	6.66	14.63

3.0.3. Darstellung des Bis-(methoxy)-N-(methyl)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxids, IV a

12 g des unter 3.0.2. verbliebenen Destillationsrückstandes (32,7 g insgesamt) werden über eine Kieselgel-Säule chromatographiert:

Füllmaterial: Kieselgel 60 (Fa. Merck), Korngröße <0,063 mm

Säulenlänge = 50 cm; Säulendurchmesser = 3,8 cm

Laufmittel = Benzol: Aceton = 1 : 1

Ausbeute: 9,2 g (36,8%) (umgerechnet auf den gesamten Rückstand von 32,7 g)

n_D^{20} = 1,42 99

M^+ = 211 (massenspektrometrisch bestimmt)

M_{Ber} = 211

Analyse	%C	%H	%N	%P
Ber.	34.10	8.60	6.63	14.66
Gef.	34.08	8.41	6.82	14.60

3.0.4. Darstellung des Metaphosphorsäure-dimethylamids, V

15 g Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin, III werden unter Vakuum in einer zugeschmolzenen Ampulle (V = 25 - 30 ml) 40 - 44 Stunden auf 200°C erhitzt. Schon in der Hitze ist nach 30 - 40 Stunden die Bildung einer hellen festen Phase zu beobachten, die von einer schwach gelben flüssigen Phase umgeben ist. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird von der festen Phase dekantiert und der Feststoff anschließend zerkleinert und je dreimal mit 30 ml abs. Benzol und dreimal mit je 30 ml abs. Aether gewaschen. Die Substanz, die sehr stark hygroskopisch ist,

wird 48 Stunden im Vakuum bei 60°C über KOH/Paraffin-schnitzel getrocknet.

Aubeute : 5,0 g (49,2%)

Schmelzverhalten: Beim Erhitzen schäumt die Substanz bei 258°C auf und schmilzt schließlich bei 273 - 275°C

3.0.5. Darstellung des Tris-(äthoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins, VI

20 g (0,12 Mol) Triäthylphosphit werden bei Zimmertemperatur unter Argonatmosphäre langsam mit 13,9 g (0,12 Mol) Trimethylsilylazid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter kräfigem Rühren langsam auf 90°C erwärmt, wobei eine leichte Stickstoffentwicklung zu beobachten ist. Nach 4 - 5 Stunden wird die Temperatur auf 125°C gesteigert. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wird schließlich auf Zimmertemperatur abgekühlt, erneut mit 13,9 g Trimethylsilylazid versetzt und erneut auf 125°C aufgeheizt. Es ist wiederum eine Stickstoffentwicklung zu beobachten. Nach insgesamt 48 Stunden wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, das überschüssige Trimethylsilylazid im Vakuum abgezogen und das Reaktionsprodukt schließlich im Wasserstrahlvakuum über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne destilliert.

Kp = 95 - 97°C (18 Torr)

n_D^{20} = 1,4160

Ausbeute: 20,6 g (67,5%)

M^+ = 253 (massenspektrometrisch bestimmt)

M_{Ber} = 253

Analyse	%C	%H	%N	%P
Ber.	42.7	9.48	5.53	12.2
Gef.	42.6	9.51	5.55	12.0

3.0.6. Darstellung des Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, VII

44,5 g (0,21 Mol) Triisopropylphosphit werden unter Argonatmosphäre und kräftigem Rühren bei Zimmertemperatur langsam mit 24,3 g (0,21 Mol) Trimethylsilylazid versetzt und langsam auf 80°C aufgeheizt. Es ist eine leichte Stickstoffentwicklung zu beobachten. Nach 5 Stunden wird die Temperatur auf 110°C gesteigert, wodurch die Stickstoffentwicklung etwas stärker wird. Nach 24-stündiger Reaktionszeit wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, erneut mit 24,3 g Trimethylsilylazid versetzt und erneut auf 110°C aufgeheizt. Nach insgesamt 48-stündiger Reaktionszeit wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, überschüssiges Trimethylsilylazid im Wasserstrahlvakuum abgezogen und das Reaktionsprodukt über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne im Hochvakuum destilliert.

Kp = 61,5 - 64°C (0,2 Torr)

n_D^{20} = 1,4133

Ausbeute: 48,4 g (85,9%)

M^+ = 295 (massenspektrometrisch bestimmt)

M_{Ber} = 295

Analyse	%C	%H	%N	%P
Ber.	48.8	10.3	4.75	10.5
Gef.	49.3	10.3	4.62	9.89

3.0.7. Darstellung des Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinoxids, VIII

22,6 g (0,077 Mol) Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimin werden unter Argonatmosphäre (oder in einer zugeschmolzenen Ampulle) auf 160°C erhitzt. Das während der Reaktion entstehende Propylen wird in eine Lösung von 1,6 g Brom in 8,8 g Benzol geleitet; das hierbei entstehende 1,2-Dibrompropan wird anschließend massenspektrometrisch nachgewiesen.

Nach 60 Stunden wird die braune (im geschlossenen System farblose) Reaktionsmischung auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei es zur Bildung einer braunen (im geschlossenen System farblosen) kristallinen Masse kommt.

Das kristalline, hygroskopische Produkt wird mehrmals

aus wenig abs. Diäthyläther umkristallisiert.

Ausbeute: 3 g (15,5%) (hohe Verluste beim Umkristallisieren aufgrund der ausgezeichneten Löslichkeit)

Fp = 103 - 104°C (oft auch unter 100°C, sehr schwankend)

M^+ = 253 (massenspektrometrisch bestimmt)

M_{Ber} = 253

Eine osmometrisch in Benzol durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergibt einen Wert von 290.

Analyse	%C	%H	%N	%P
Ber.	42.7	9.47	5.53	12.25
Gef.	42.2	9.26	5.91	13.36

3.0.8. Darstellung des Phosphorsäure-di-isopropylesteramids, IX

2 g ($7{,}9 \cdot 10^{-3}$ Mol) Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinoxid werden in einem Präparategläschen mit Filterpapier abgedeckt und 3 - 8 Tage so an der Luft stehengelassen. Hierbei wird das gesamte kristalline Reaktionsgut zunächst feucht und später schließlich sogar flüssig. Beim anschließenden Trocknen über P_2O_5 im Exsikkator verbleibt eine weiße kristalline Masse, die aus wenig Di-

äthyläther umkristallisiert wird.

Ausbeute: 0,9 g (62,9%)

Fp = 54,5 - 55°C

M^+ = 181 (massenspektrometrisch bestimmt, aber nur selten zu beobachten)

M_{Ber} = 181

Analyse	%C	%H	%N	%P
Ber.	39.78	8.84	7.73	17.12
Gef.	40.01	8.77	7.70	17.14

3.0.9. Darstellung des Tris-(n-butoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins, X

49 g (0,2 Mol) Tri-n-butylphosphit werden unter Argonatmosphäre und starkem Rühren bei Zimmertemperatur mit 26,1 g (0,23 Mol) Trimethylsilylazid versetzt und auf 120°C aufgeheizt. Es ist eine leichte Stickstoffentwicklung zu beobachten. Nach 24-stündiger Reaktionszeit wird auf Zimmertemperatur abgekühlt mit 26,1 g Trimethylsilylazid versetzt und erneut auf 120°C erhitzt. Derselbe Vorgang wird nach 48-stündiger Reaktionszeit noch einmal wiederholt. Nach insgesamt 72 Stunden wird schließlich bei Zimmertemperatur das überschüssige Trimethylsilylazid abgezogen und das Reaktionsprodukt im Hochvakuum über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne destilliert.

Kp = 116,5 - 120°C (0,05 Torr)

n_D^{20} = 1,4283

Ausbeute: 41,1 g (62,2%)

M^+ = 337 (massenspektrometrisch bestimmt)

M_{Ber} = 337

Analyse	%C	%H	%N	%P
Ber.	53.4	10.7	4.16	9.20
Gef.	53.5	10.7	4.18	9.38

3.1.0. Darstellung des Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, XI

51,2 g (0,15 Mol) Tris-(trifluoräthyl)phosphit werden bei Zimmertemperatur und starkem Rühren unter Argonatmosphäre mit 17,9 g (0,15 Mol) Trimethylsilylazid versetzt und auf 120°C erhitzt. Nach 24 Stunden wird erneut bei Zimmertemperatur mit 17,9 g Trimethylsilylazid versetzt und auf 120°C erhitzt. Dieser Vorgang wird nach 48 Stunden noch einmal wiederholt. Unterbleibt nach 48 Stunden die dritte Azid-Zugabe, so vermindert sich die Ausbeute um ≈ 10%. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 72 Stunden wird schließlich das überschüssige Trimethylsilylazid im Wasserstrahlvakuum bei Zimmertemperatur abgezogen und das Reaktionsprodukt im Hochvakuum über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne destilliert.

Kp = 37,0 - 37,5°C (0,1 Torr)

n_D^{20} = 1,3483

Ausbeute: 47,8 g (74%)

M^+ = 415 (massenspektrometrisch bestimmt)

M_{Ber} = 415

Analyse	%C	%H	%N	%P	%F
Ber.	26.0	3.62	3.38	7.47	41.2
Gef.	25.97	3.58	3.41	7.53	41.0

3.1.1.0. Poly(phosphazen)-Synthese in Substanz im geschlossenen System

3.1.1.1. Reaktion in einer zugeschmolzenen Ampulle ($P < 20$ kp/cm^2)

25 g (0,06 Mol) Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin werden unter Vakuum in einer zugeschmolzenen Ampulle (Vol. 100 - 120 ml) 24 - 48 Stunden auf 200°C erhitzt. Hierbei färbt sich die Reaktionslösung langsam rotbraun, und es fällt ein helles Reaktionsprodukt aus. Nach 48 Stunden wird die rotbraune flüssige Phase dekantiert und die feste Phase dreimal mit je 60 ml Benzol gewaschen und anschließend bei 60°C im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Ausbeute: 10,7 g (73%) (schwach ockerfarbenes Pulver)

Sinterung: 105°C

Fp = 135 - 170°C

Mittlere Molekülmasse = 10000 [osmometrisch und mit der Ultrazentrifuge (Sedimentations-Diffusions-Gleichgewichtslauf) bestimmt]

Analyse	%C	%H	%N	%P	%F
Ber.	19.75	1.65	5.76	12.75	46.9
Gef.	19.81	1.60	5.65	12.61	46.7

3.1.1.2. Reaktion im Autoklaven

a) 6,6 g XI, Reaktionstemperatur = 60°C

Druck = 160 kp/cm^2

Reaktionsdauer = 96 Stunden

Ausbeute: 0,4 g (10,3%)

Fp = 160°C

Mittlere Molekülmasse = 4450 (osmometrisch bestimmt)

Analyse	%C	%H	%N	%P	%F
Ber.	19.75	1.65	5.76	12.75	46.9
Gef.	19.84	1.67	5.74	12.99	46.8

b) 7,5 g XI, Reaktionstemperatur = 140°C
Druck = 180 kp/cm^2
Reaktionsdauer = 48 Stunden

Ausbeute: 3,1 g (70,6%)

Fp = 210 - 215°C

Mittlere Molekülmasse = 8670 (osmometrisch bestimmt)

Analyse	%C	%H	%N	%P	%F
Ber.	19.75	1.65	5.76	12.75	46.9
Gef.	19.75	1.67	5.77	12.69	46.8

c) 7,1 g XI, Reaktionstemperatur = 200°C
Druck = 160 kp/cm^2
Reaktionszeit = 48 Stunden

Ausbeute: 3,4 g (81,8%)

Fp = 203 - 210°C

Mittlere Molekülmasse = 9250 (osmometrisch bestimmt)

Analyse	%C	%H	%N	%P	%F
Ber.	19.75	1.65	5.76	12.75	46.9
Gef.	19.73	1.71	5.78	12.87	47.0

d) 6,5 g XI, Reaktionstemperatur = 300°C
Druck = 175 kp/cm^2
Reaktionsdauer = 4 Stunden

Ausbeute: 3,0 g (78,7%)

Fp = 206 - 208°C

Mittlere Molekülmasse = 10860 (osmometrisch bestimmt)

Analyse	%C	%H	%N	%P	%F
Ber.	19.75	1.65	5.76	12.75	46.9
Gef.	19.80	1.63	5.76	12.94	46.9

3.1.2. Poly(phosphazen)-Synthese in Substanz im offenen System

a) 10,6 g (0,025 Mol) Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin werden am Rückflußkühler unter Argonatmosphäre zwei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach zwei Stunden wird die Temperatur auf 40°C und nach weiteren zwei Stunden schließlich auf 60°C gesteigert. Nach insgesamt 20-stündiger Reaktionszeit ist das gesamte Reaktionsgut fest (etwas feucht). Die Substanz wird dreimal mit je 30 ml abs. Benzol gewaschen und anschließend im Wasserstrahlvakuum bei 60°C getrocknet.

Ausbeute: 4 g (64,3%) (weiße Substanz)

Sinterung = 60 - 120°C

Fp = 157 - 170°C

Mittlere Molekülmasse = 5600 (osmometrisch bestimmt)

Analyse	%C	%H	%N	%P	%F
Ber.	19.75	1.65	5.76	12.75	46.9
Gef.	19.88	1.74	5.91	12.28	47.1

b) 12,9 g (0.031 Mol) Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin werden am Rückflußkühler unter Argonatmosphäre auf 120°C erhitzt. Nach 48 Stunden wird auf Zimmertemperatur abgekühlt; es bildet sich eine weiße feste Masse, die noch mit etwas Flüssigkeit durchsetzt ist. Das feste Reaktionsprodukt wird dreimal mit je 30 ml abs. Benzol gewaschen und anschließend im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

Ausbeute: 3,3 g (43,7%) (weiße Substanz)

Fp = 171 - 198°C

Mittlere Molekülmasse = 9600 (osmometrisch bestimmt)

Analyse	%C	%H	%N	%P	%F
Ber.	19.75	1.65	5.76	12.75	46.9
Gef.	19.86	1.66	5.84	12.60	47.5

3.1.3. Polyphosphazen-Synthese in Lösung

a) In $[PNF_2]_3$

6,5 g (0,026 Mol) trimeres Phosphornitriddifluorid

werden bei 20°C unter Argonatmosphäre mit 11,9 g (0,029 Mol) Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin versetzt und langsam auf 60°C (Rückflußkühler mit Trockenrohr) erwärmt. Nach 48 Stunden bei 60°C ist die gesamte Reaktionsmischung zu einer weißen festen Masse erstarrt, die dreimal mit je 30 ml abs. Benzol gewaschen und anschließend bei 40°C im Vakuum (1 Torr) getrocknet wird.
Ausbeute: 5,6 g (80%)
Durch ihr unterschiedliches Löslichkeitsverhalten in Aether konnten aus diesem Phosphazengemisch zwei Polymere (Polymerfraktionen) mit unterschiedlicher Molekülmasse und verschiedenen Schmelzpunkten isoliert werden. Die in Aether lösliche Verbindung hat eine mittlere Molekülmasse von 4070 (osmometrisch bestimmt) und einen Schmelzpunkt Fp = 119°C.

Analyse	%C	%H	%N	%P	%F
Ber.	19.75	1.65	5.76	12.75	46.9
Gef.	19.52	1.65	5.76	12.78	47.1

Die in Aether unlösliche Verbindung besitzt eine mittlere Molekülmasse von 6000 (osmometrisch bestimmt) und einen Schmelzpunkt Fp = 164°C.

Analyse	%C	%H	%N	%P	%F
Ber.	19.75	1.65	5.76	12.75	46.9
Gef.	19.86	1.67	5.86	13.54	47.3

b) In Chlorbenzol

20,3 g (0,049 Mol) Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin werden in 41,3 g (0,37 Mol) Chlorbenzol unter Argonatmosphäre auf 140°C am Rückflußkühler erhitzt. Nach 120 Stunden ist in der Reaktionsmischung die Bildung eines hellen Oeles zu beobachten, das nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur einen festen Schmelzkuchen bildet. Das Chlorbenzol wird dekantiert, der feste Rückstand nach dem Zerkleinern mit 30 ml abs. Benzol gewaschen und anschließend im Wasserstrahlvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Ausbeute: 1,5 g (12,6%)

Wie Löslichkeitsversuche zeigen, löst sich ein Teil der Verbindung in Aether auf. Der in Aether lösliche Teil besitzt eine mittlere Molekülmasse von 3800 (osmometrisch bestimmt) und einen Schmelzpunkt Fp = 83 - 98°C.

Analyse	%C	%H	%N	%P	%F
Ber.	19.75	1.65	5.76	12.75	46.9
Gef.	19.79	1.61	5.82	12.67	47.4

Der in Aether unlösliche Teil besitzt eine mittlere Molekülmasse von 6100 und einen Schmelzpunkt Fp = 115 - 157°C.

Analyse	%C	%H	%N	%P	%F
Ber.	19.75	1.65	5.76	12.75	46.9
Gef.	19.81	1.68	5.77	12.49	47.3

c) In p-Xylol

12,6 (0,03 Mol) Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin werden unter Argonatmosphäre in 21,5 g (0,2 Mol) p-Xylol auf 120°C erhitzt. Nach 44 Stunden wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei sich 2 - 3 ml eines farblosen Oeles bilden. Anschließend wird noch 48 Stunden auf 140°C erhitzt. Es bildet sich jetzt schon in der Hitze ein leicht gelbgefärbtes Oel, das beim Erkalten auf Zimmertemperatur zu einem gelbgrünen Schmelzkuchen erstarrt. Der Schmelzkuchen wird zerkleinert, mit abs. Benzol gewaschen, 12 Stunden über Sicapent (Fa. Merck) und 12 Stunden im Hochvakuum bei 60°C getrocknet.

Ausbeute: 3,4 g (46,2%)

Sinterung = 136 - 142°C

Fp = 174 - 178°C

Mittlere Molekülmasse = 8300 (osmometrisch bestimmt)

Analyse	%C	%H	%N	%P	%F
Ber.	19.75	1.65	5.76	12.75	46.9
Gef.	19.84	1.67	5.82	12.53	47.5

3.1.4. Darstellung des Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, XIII

56,4 g (0,23 Mol) Trisdiäthylaminophosphin werden unter Argonatmosphäre und starkem Rühren bei Zimmertemperatur langsam mit 23,4 g (0,2 Mol) Trimethylsilylazid versetzt und langsam auf 50°C aufgeheizt. Nach 24 Stunden wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, erneut mit 23,4 g Trimethylsilylazid versetzt und wieder auf 50°C aufgeheizt. Nach 48 Stunden wird derselbe Vorgang noch einmal wiederholt. Nach 72-stündiger Reaktionszeit wird von der gelben Reaktionsmischung das überschüssige Trimethylsilylazid im Wasserstrahlvakuum abgezogen und das Reaktionsprodukt im Hochvakuum über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne destilliert.

Kp = 114 - 117,5°C (0,2 Torr)

n_D^{20} = 1,4660

Ausbeute: 37,2 g (48,7%)

M^+ = 334 (massenspektrometrisch bestimmt)

M_{Ber} = 334

Analyse	%C	%H	%N	%P
Ber.	53.9	11.8	16.8	9.58
Gef.	53.8	11.7	16.8	9.28

Als Destillationsrückstand verbleibt ein rotbraunes hochviskoses Oel, das weder durch Destillation noch durch chromatographische Methoden weiter zu reinigen ist. Um

letzte Reste an Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimin aus dem Rückstand zu entfernen, wird das hochviskose Oel für zwei Stunden bei 200°C ans Hochvakuum angeschlossen. In dem nun verbleibenden hochviskosen Rückstand kann spektroskopisch das Diphosphazen XV nachgewiesen werden.
Da das Produkt überraschenderweise noch mit Azid verunreinigt ist, wird auf eine Elementaranalyse verzichtet.

3.1.5. Spaltung der Si-N-Bindung im Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin

7 g (0,021 Mol) Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimin werden bei Zimmertemperatur unter Argonatmosphäre mit 4 g (0,125 Mol) abs. Methanol versetzt (schwach exotherme Reaktion). Es wird zwei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend noch drei Stunden schwach am Rückfluß gekocht. Das Methanol wird schließlich langsam im Wasserstrahlvakuum abgezogen und das Produkt im Hochvakuum destilliert.

Kp ≈ 114°C (1 Torr)

n_D^{20} = 1,4761

Ausbeute: 3,8 g (69%)

Das Produkt wurde ^{1}H-NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert.

3.2. ^{31}P- und ^{29}Si-NMR-spektroskopische Daten

Verb.	^{31}P δ[ppm]	^{29}Si δ[ppm]	J_{Si-P} [Hz] $\pm$0,6
III	+ 5,16	-12,6	34,5
IV a	-11,3	+12,6	8,6
V	+22,7	-	-
VI	+ 8,3	-13,5	34,2
VII	+11,6	-14,5	35,4
VIII	- 7,3	+ 5,3	1,2
IX	- 1,3	-	-
X	+ 8,7	-13,4	34,2
XI	+15,3	- 7,1	31,1
XII	+ 9,0	-	-
XIII	- 5,5	-21,5	41,5
XV	- 9,9	-	-
	+ 8,7	-	-

3.3. Meßmethoden

Die ^{19}F-, ^{29}Si- und ^{31}P-NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ Bruker HFX-60 mit Resonanzfrequenzen von 56,44 MHz für ^{19}F, 11,92 MHz für ^{29}Si und 24,29 MHz für ^{31}P ausgeführt. Das Feld wurde durch einen Zusatz von 10% C_6F_6 zur Probe stabilisiert. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die Resonanzfrequenz von CCl_3F im Falle der ^{19}F- und auf 85%-ige H_3PO_4 (extern) bei der ^{31}P-Resonanz aufgenommen unter gleichen Bedingungen. Verschiebungen der Resonanzfrequenz nach höherem Feld (niedrigerer Frequenz) werden positiv gerechnet.
Die ^{29}Si-chemischen Verschiebungen beziehen sich auf direkt zur Probe zugefügtem Tetramethylsilan. Verschiebungen nach höherer Frequenz (niedrigeres Feld) erhalten ein positives Vorzeichen.

^{1}H-NMR-Spektren: Perkin-Elmer R12A, Feldstärke 14 KG, Standard = TMS intern

^{13}C-NMR-Spektren: Bruker WH-90 Impuls-Fourierspektrometer

IR-Aufnahmen: Perkin-Elmer, Modell 225
Festsubstanzen wurden als KBr-Preßlinge vermessen. Für die Aufnahme von Flüssigkeiten wurde ein Film zwischen CsJ-Platten verwendet.

Massenspektren: Varian MAT CH-5 (70 eV, 100 µA, 150 - 200°C, Quellentemperatur 250°C)

4. Zusammenfassung

1.) In der vorliegenden Arbeit wird über die Umsetzung trivalenter Phosphorverbindungen $P(OR)_3$ (R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, n-C_4H_9, CH_2-CF_3) und $P(NR_2)_3$ (R = C_2H_5) mit Trimethylsilylazid zu den entsprechenden N-silylierten Phosphiniminen (Monophosphazenen) $(RO)_3P{=}N{-}Si(CH_3)_3$ (III, VI, VII, X, XI) bzw. $(R_2N)_3P{=}N{-}Si(CH_3)_3$ (XIII) berichtet. Alle dargestellten Phosphinimine, die auf dem beschriebenen Wege zum ersten Male synthetisiert wurden, konnten analytisch und spektroskopisch eindeutig identifiziert werden.

2.) Die Umsetzung von Trimethylphosphit mit Trimethylsilylazid ergab neben dem erwarteten Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin (III) das bisher unbekannte isomere Bis-(methoxy)-N-(methyl)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxid (IV a).

3.) Bei der Umsetzung des Trisdiäthylaminophosphin mit Trimethylsilylazid konnte neben dem erstmals isolierten Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin (XIII) die Bildung eines bisher unbekannten Diphosphazens (XV) spektroskopisch nachgewiesen werden. Für die Bildung des Diphosphazens wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

4.) Die Thermolyse des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphinimins führt, wie NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, zum Metaphosphorsäure-dimethylamid. Für die Bildung des Amids wurde ein Reaktionsweg vorgeschlagen.

5.) Die Thermolyse des Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins führt zum Bis-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinoxid (VIII), das sich beim Stehen an der Luft langsam zum Phosphorsäure-di-isopropylesteramid (IX) umwandelt. Eine derartige Synthese für Phosphorsäure-di-alkylester-amide ist bis heute nicht bekannt.

6.) Alkoholyseversuche an den Phosphiniminen (VII, XI, XIII) zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Stabilität der Si-N-Bindung vom Substituenten am Phosphoratom. Während die N-silylierten Alkoxyphosphinimine (VII, XI) gegenüber Alkoholen stabil sind, führt die Alkoholyse des Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins (XIII) unter Spaltung der Si-N-Bindung zum Tris-(diäthylamino)phosphinimin (XIV).

7.) Durch Polykondensation des Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins (XI) gelingt die Darstellung eines linearpolymeren Phosphazens mit mittleren Molekülmassen bis zu 10860.
Diese Polykondensation stellt das erste Beispiel für

die Synthese eines vollständig substituierten linear-polymeren Organophosphazens aus einem vollständig organosubstituierten Monophosphazen dar.
Die Größe des erreichten Molekulargewichts ist von den Reaktionsbedingungen abhängig.
Als treibende Kraft der Polykondensation wird die Bildung des Trifluoräthoxy-trimethylsilans angesehen.

5. Literaturverzeichnis

1) J. Liebig u. F. Wöhler
Ann. Chem. 11, 139 (1834)

2) S. Konya u. M. Yokoyama
Kogyo Kagaku Zasshi 68, 947 (1965)

3) H.R. Allcock, P.S. Forgione u. K.J. Valan
J. org. Chemistry 30, 947 (1965)

4) M.V. Leuton u. B. Lewis
J. Chem. Soc. (London) A6, 665 (1966)

5) C.P. Haber, D.L. Herring u. E.A. Lawton
J. Amer. Chem. Soc. 80, 2116 (1958)

6) R. Schmutzler
Z. Naturforsch. 19b, 1101 (1964)

7) M. Murray u. R. Schmutzler
Z. Chem. 8. Jahrg., 241 (1968)

8) H.T. Searle
Proc. Chem. Soc., 7 (1959)

9) A.J. Bilbo
Z. Naturforsch. 15b, 330 (1960)

10) E.R. Falardeau u. D.D. Desmarteau
J. Fluorine Chem. 7, 185 (1976)

11) D.L. Herring
Chem. Ind. (London) 717 (1960)

12) G. Tesi, C.P. Haber u. C.M. Douglas
Proc. Chem. Soc. (London) 219 (1960)

13) R.H. Kratzler u. K.L. Paciorek
Inorg. Chem. 4, 1767 (1965)

14) G. Tesi u. C.M. Douglas
J. Amer. Chem. Soc. 84, 549 (1962)

15) H.H. Sisler, St.E. Frazier, R.G. Rice u. M.G. Sanches
Inorg. Chem. 5, 326 (1966)

16) A. Schmidpeter u. J. Ebeling
Angew. Chem. 80, 197 (1968)

17) A. Schmidpeter, J. Ebeling, H. Stary u. C. Weingand
Z. anorg. allg. Chem. 394, 171 (1972)

18) M. Bermann u. J.R. Van Wazer
Inorg. Chem. 11, 209 (1972)

19) R. Appel u. G. Saleh
Chem. Ber. 106, 3455 (1973)

20) R. Appel u. H. Einig
Chem. Ber. 108, 914 (1975)

21) H. Staudinger
Helv. Chim. Acta 2, 635 (1919)

22) N. Wiberg, F. Raschig u. R. Sustmann
Angew. Chem. 74, 388, 716 (1962)

23) H.-J. Vetter u. H. Nöth
Chem. Ber. 96, 1308 (1963)

24) L. Birkofer u. A. Ritter
Angew. Chem. 77, 414 (1965)

25) W. Wiegräbe u. H. Bock
Chem. Ber. 101, 1414 (1968)

26) O.J. Scherer u. G. Schieder
J. Organomet. Chem. (Amsterdam) 19, 315 (1969)

27) O.J. Scherer u. R. Thalacker
Z. Naturforsch. 27b, 1429 (1972)

28) A.E. Pierce
Silylation of Organic Compounds, Pierce Chemical
Company, Rockford, Illinois, USA (1968)

29) G.W. Anderson u. R. Paul
J. Amer. Chem. Soc. 80, 4423 (1958)

30) L. Birkofer, A. Ritter u. P. Richter
Angew. Chem. 74, 293 (1962)

31) W. Buchner u. W. Wolfsberger
Z. Naturforsch. 29b, 328 (1974)

32) A. Blaschette, D. Rinne u. H.C. Marsmann
Z. anorg. allg. Chem. 420, 55 (1976)

33) H.C. Marsmann
Chemiker Ztg. 97, 128 (1973)

34) W. Wiegräbe, H. Bock u. W. Lüttke
Chem. Ber. 99, 3737 (1966)

35) L.J. Bellamy u. L. Beecher
J. Chem. Soc., 475 (1952)

36) A. Lee Smith
J. Chem. Phys. 21, 1997 (1953)

37) L.J. Bellamy
The Infra-red Spectra of Complex Molecules
Methuen & Co Ltd. London, New York (1959

38) H. Bürger
Organomet. Chem. Rev. A3, 425 (1968)

39) J. Lorberth, H. Krapf u. H. Nöth
Chem. Ber. 100, 3511 (1967)

40) H. Goldwhite, P. Gysegem, St. Schow u. Chr. Swyke
J. Chem. Soc.(Dalton Transactions)1, 12 (1975)

41) H.C. Marsmann, priv. Mitteilung

42) D.H. Williams u. I. Flemming
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1968)

43) E.S. Kozlov u. S.N. Gaidamaka
Zh. Obshch. Khim 42 (1), 106 (1972)

44) O. Schlak, W. Stadelmann, O. Stelzer u. R. Schmutzler
Z. anorg. allg. Chem. 419/3, 275 (1976)

45) R.F. Hudson
Structure and Mechanism in Organo-phosphorus Chemistry
Academic Press, London, New York (1965) S. 59

46) A.E. Arbuzov
J. Russ. Phys. Chem. Soc. 38, 687 (1906)

47) Houben Weyl 12/1, 433 (1963)

48) H.W. Roesky u. W. Grosse Bowing
Angew. Chem. 83, 365 (1971)

49) W. Dietrich, private Mitteilung

50) H. Friebolin
NMR-Spektroskopie
Verlag Chemie, Weinheim (1974) S. 116

51) Sadtler, NMR Standard Spectra (1969)
949 C u. 6820 M

52) A. Michaelis
Ann. 326, 172, 190 (1903)

53) H. Tolkmith
J. Amer. Chem. Soc. 75, 5273 (1953)

54) Holmstedt u. Larson
Acta Chem. Scand. 5, 1179 (1951)

55) E. Fluck
Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie
Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1963)
S. 185

56) A.M. Pinchuk, M.G. Suleimanova u. L.P. Filonenko
Zh. Obshch. Khim. 42 (104), 9, 2115 (1972)

57) A.E. Arbuzov
Chem. Ber. 38, 1171 (1905)

58) G. Singh u. H. Zimmer
Organomet. Chem. Rev. 2, 279 (1967)

59) F.R. Atherton, H.T. Openshaw u. A.R. Todd
J. Chem. Soc. (London) 660 (1945)

60) M.I. Kabachnik u. V.A. Gilyarov
Izv. Akad. Nauk SSR, 816, 819, 1022 (1961)

61) A.C. Chapman
Collection of Albright and Wilson Ltd, Birmingham
11 (1962)

62) W. Gerrard
J. Chem. Soc. 1464 (1940)

63) M. Leuton u. B. Lewis
Chem. Ind. (London) 946 (1965)

64) L. Birkofer u. Sung Man Kim
Chem. Ber. 97, 2100 (1964)

65) H.R. Allcock u. R.L. Kugel
J. Amer. Chem. Soc. 87, 4216 (1965)

66) H.R. Allcock, R.L. Kugel u. K.J. Valan
Inorg. Chem. 5, 1709 (1966)

67) Handbook of Chemistry and Physics
54. Ausgabe, F200, Verlag CRS Press
Cleveland, Ohio (1973/74)

68) E.-P. Flindt, Laborprotokoll vom 4.5.1976

69) J. Lorberth
J. Organomet. Chem. 71/2, 159 (1974)

70) Jan. A.K. Du Plessis, H. Rose u. R.A. Shaw
Z. Naturforsch. 31b, 997 (1976)

71) D. Feakins, W.A. Last u. R.A. Shaw
Chem. and Ind. 510 (1962)

72) D. Feakins, N. Neemuchwala u. R.A. Shaw
Chem. and Ind. 164 (1963)

73) D. Feakins
J. Chem. Soc. 4464 (1964)

74) D. Feakins, N. Neemuchwala u. R.A. Shaw
J. Chem. Soc. 2804 (1965)

75) D. Feakins, S.N. Nabi u. R.A. Shaw
J. Chem. Soc. 1831 (1966)

76) S.N. Nabi. M. Biddlestone u. R.A. Shaw
J. Chem. Soc. (Dalton) 2634 (1975)

77) C. Stuebe u. H.P. Lankelma
J. Amer. Chem. Soc. 78, 976 (1956)

78) O.J. Scherer u. G. Schieder
Chem. Ber. 101, 12, 4184 (1968)

79) D. Houalla, M. Sanchez u. R. Wolf
Bull. Soc. Chim. France, 2368 (1965)

80) M. Zentil, S. Senges, J.-P. Faucher u. M.C. Labarre
Bull. Soc. Chim. France 2, 376 (1971)

Lebenslauf

23.7.1941	Als zweites Kind der Eheleute Ernst-Christian Flindt und Ellen Flindt, geb. Steinkopf in Berlin geboren.
1949 - 1950	Besuch der 4. Grundschule in Berlin-Weißensee
1950 - 1954	Besuch der 7. Grundschule in Berlin-Weißensee
1954 - 1957	Besuch der 2. Grundschule in Berlin-Weißensee
1957 - 1959	Besuch der 3. Mittelschule in Berlin-Weißensee
September 1959-Februar 1960	Lehre als Chemiefacharbeiter beim VEB-Berlin-Chemie in Berlin-Adlershof
April 1960 - Oktober 1962	Besuch der Chemieschule Dr. Lüders in Berlin-Lichterfelde (Chemotechniker-Examen)
Januar 1963 - September 1965	Angestellt als Chemotechniker am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin
Oktober 1965 - Februar 1968	Besuch des Berlin-Kollegs in Berlin-Schöneberg (Erwerb der Hochschulreife)
April 1968	Beginn des Chemie-Studiums an der Freien Universität Berlin

Mai 1970	Vordiplom
Juni 1973	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Juni 1973 - April 1974	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. Fuchs am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin über "Versuche zur Darstellung neuer Polywolframattypen durch Umsetzung von Wolframsäure mit ausgewählten Basen"
Ab Mai 1974	Anfertigung der vorliegenden Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Specker am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum.

Allen Mitarbeitern des Hauses, die durch ihre tatkräftige Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen, gilt mein herzlicher Dank.

Herrn Prof. Dr. H.-P. Stock und Herrn D. Leopold vom Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin gilt mein herzlicher Dank für die ausgeführte Molmassebestimmung mit der Ultrazentrifuge.

Bönecke-Druck 3392-Clausthal Z. 29